Die spezifischen Wärmen und Umwandlungswärmen der β -, β '- und ζ -Phasen der Legierung AgZn mit einem neuen Hochtemperaturkalorimeter

von

GERHARD KEMENY

München 1962

DIE SPEZIFISCHEN WÄRMEN UND UMWANDLUNGSWÄRMEN DER β-, β'- UND ζ-PHASEN DER LEGIERUNG AgZn MIT EINEM NEUEN HOCHTEMPERATURKALORIMETER

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Gerhard Kemeny
München
Juli 1962

R.U.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. G. M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1962

Fotodruck: Mikrokopie G. m. b. H. München 2, Weinstr. 4

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom Oktober 1954 bis Oktober 1957 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. M. S c h w a b

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse und die wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso herzlich danke ich

Herrn Privatdozenten Dr. F. E. W i t t i g

für die Stellung des Themas, seine wertvollen Ratschläge und die bei der Arbeit erwiesene Unterstützung.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

I. Die Apparatur 6

A. Mechanischer Aufbau 6
1. Allgemeine Gesichtspunkte 6
2. Der außere Ofen 8
3. Der Thermostat 10
4. Das Kalorimeter 11

B. Elektrischer Aufbau 13
1. Kriechströme bei hohen Temperaturen 13
2. Leistungsstabilisation für die Kalorimeterheizung 14
3. Regelung der Ofentemperatur 17
4. Regelung der Thermostatentemperatur 21

C. Eichung der Apparatur 25
1. Eichung der Thermoelemente zur Messung der absoluten Temperatur . . . 25
2. Bestimmung der Korrekturen 27
a. Veränderte Heizleistung 29
b. Änderungen beim Einbau der Probe. 32
c. Nacheilen der Probentemperatur. . 34
d. Korrekturen an der Leistungsmessung 36
α. Parallelschaltung des Voltmeters. 36
β. Abweichungen von der Adiabasie 37
e. Die Wärmeaustauschkonstante . . . 37

II. Meßergebnisse 40

A) Der Wasserwert 40
1. Gleichung für die Auswertung 40
2. Meßergebnisse 40

B) Die spezifische Wärme des Silbers . . 42

C) Die Meßergebnisse der β, ζ, β'Phase . 48
1. Die Ergebnisse in der $\beta \rightleftarrows \zeta$-Phase . . 48
2. Die Umwandlungswärmen des Übergangs $\beta' \rightarrow \zeta$ 49

Zusammenfassung 53

Literaturverzeichnis 55

Einleitung

Diese Arbeit steht in einer Reihe von Untersuchungen (1) zur Gewinnung zuverlässiger thermodynamischer Daten intermetallischer Verbindungen bei höheren Temperaturen. Sie soll die bisher gewonnenen Ergebnisse und Meßmethoden auf das Gebiet der C_p-Messungen ausdehnen und bisherige Daten der Lösungs- und Mischungskalorimetrie organisch ergänzen. Ausgangspunkt der ganzen Untersuchungen überhaupt war die Unordnung in den kalorimetrischen Daten metallischer Systeme mit zum Teil sich widersprechenden Ergebnissen bei hohen Temperaturen.

Bildungswärmen werden normalerweise auf isothermen Schnitten durch ein System bestimmt, hauptsächlich deshalb, weil man an geeignete Lösungsmittel (flüssige Metalle) gebunden ist. Will man diese, bei verhältnismässig hohen Temperaturen bestimmten Bildungswärmen z.B. auf Standardwerte bei 25°C umrechnen, so benötigt man die spezifischen Wärmen als Funktion der Temperatur sehr genau. Denn oft ist die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärmen klein und damit auch die Abweichung der spezifischen Wärmen von den additiven Anteilen der Legierungspartner gering. Sie betragen meist nur einige Prozent. In den seltenen Fällen, in denen die Partner in den unteren Temperaturbereichen eine Mischungslücke aufweisen, kann man die Bildungswärmen sogar direkt messen.

Ebenso wie für die Umrechnung von Bildungswärmen benötigt man für die Umrechnung von Entropien genaue C_p-Werte und ihre Temperaturabhängigkeit. Ein besonderes Gewicht hat dabei in dem üblichen analytischen Ausdruck $c_p = a + b \cdot 10^{-4} \vartheta + c \cdot 10^{-7} \vartheta^2$ die Konstante a (spezifische Wärme bei 0°C), macht doch z.B. bei der Umrechnung von Standardentropien auf 500°C von einer festen Substanz ohne Umwandlung, der von a herrührende Anteil 50-80 % aus (Seite 45)

Eine weitere Aufgabe der direkten c_p-Messung ist die Bestimmung von Umwandlungswärmen. (Umwandlungen 1. und höherer Ordnung, magnetische Umwandlungen, Ordnungs- Unordnungsumwandlungen usw.) Nach der Mischungsmethode lassen sie sich nämlich nur dann bestimmen, wenn diese Umwandlungen bei der Abkühlung quantitativ ablaufen und die Proben sich nach vollständiger Abkühlung auch im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

- Auf der anderen Seite bietet sich natürlich auch die Möglichkeit, nach dem Abschrecken einer Probe Anlaßvorgänge zu studieren. -

Selbst beim quantitativen Ablauf von Umwandlungen lassen sich aus den Messungen der Wärmeinhalte die spezifischen Wärmen als Differentialquotient nicht mit genügender Genauigkeit ableiten. Auch hier ist eine direkte Messung der wahren spezifischen Wärme geboten, weil die Differenzierung der Enthalpiekurve zu unsicher sein kann.

Die Meßmethode zur C_p-Messung bedarf daher einer Prüfung auf ihre Leistungsfähigkeit, ist doch mit der Notwendigkeit, die spezifische Wärme direkt zu messen, die Forderung verbunden, diese mit einer genügenden Genauigkeit von einigen 0,1 % zu bestimmen.

Führt man dem Kalorimeter die Wärmemenge $L(z)\,dz$ zu, so wird ein Teil davon zur Erhöhung der Temperatur des Kalorimeters mit dem Wasserwert $W(\vartheta)$ um $d\vartheta_k$ verbraucht, und der 2. Anteil bei einer Temperaturdifferenz $(\vartheta_k - \vartheta_t)$ zwischen Kalorimeter und Thermostat, mit der Umgebung ausgetauscht. Der Proportionalitätsfaktor dafür ist die temperaturabhängige Wärmeaustauschkonstante $K(\vartheta)$ [Watt/Grad]

$$L(z)\,dz = W(\vartheta)\,d\vartheta_k + K(\vartheta)\,(\vartheta_k - \vartheta_t)\,dz$$

oder

$$L(z) - K(\vartheta)\,(\vartheta_k - \vartheta_t)\,dz = W(\vartheta)\,d\vartheta_k$$

Die linke Seite in dieser Kalorimetergleichung erster

Näherung charakterisiert die Versuchsführung, denn man kann den Versuch so steuern, daß

1) $(\vartheta_k - \vartheta_t)$ = variabel

die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat variabel ist und gleichzeitig die Temperatur

1a) ϑ_t = variabel

des Thermostaten (=Umgebung) sich, am besten nach einem bestimmten Programm, ändert. Diese Methode (DTA = Differentialthermoanalyse) zeichnet sich apparativ durch besondere Einfachheit aus, ist allerdings mehr für qualitative Messungen geeignet. (2)

1b) ϑ_t = const.

Wird aber die Temperatur des Thermostaten ϑ_t konstant gehalten, so erhält man, wenn im Kalorimeter eine Leistung L von bestimmter Dauer frei wird, eine zeitliche Änderung von ϑ_k. (Erwärmungskalorimeter) (3)

Diese Änderung ist abhängig von den Größen $K(\vartheta)$ und $W(\vartheta)$. Dabei wird der Anteil von $K(\vartheta)$ mit zunehmender Temperatur immer größer und muß dann natürlich entsprechend genau bestimmt werden. Diese Methode hat sich für die Messung von Lösungs- und Mischungswärmen mit flüssigen Metallen als besonders geeignet erwiesen. Es lassen sich allerdings auch spezifische Wärmen bestimmen, wenn man bei einer bestimmten Temperatur einmal $W(\vartheta)$ bei leerem Kalorimeter und ein zweites mal mit der Probe mißt. Für die spezifischen Wärmen oder speziell für Umwandlungswärmen ist es aber zweckmäßiger, die Temperaturdifferenz

2a) $(\vartheta_k - \vartheta_t)$ = const.

konstant zu halten. Dabei wird von vornherein eine konstante Leistung in das Kalorimeter geschickt. Die Bedingung $(\vartheta_k - \vartheta_t)$ = const. wird von einem 2-Punkt Regler eingestellt, so daß die Einschaltdauer der konstanten Leistung

ein Maß für den Wärmestrom innerhalb einer Beobachtungsperiode darstellt. Die Umwandlungs- oder auch Reaktionswärmen ergeben sich dann aus der Differenz der Einschaltzeiten ohne und mit der Umwandlung (4). Nach diesem Verfahren kann man bis zu einer Genauigkeit von etwa 1 Prozent gelangen.

2b) $(\vartheta_k - \vartheta_t) = 0$

Zu besseren Ergebnissen kommt man, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Kalorimeter auf „Null" geregelt wird, was sich mit großer Genauigkeit erreichen läßt (diese Arbeit). In diesem Fall (adiabatisches Kalorimeter) (5) wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung sehr klein, und die Unsicherheit der Werte von $K(\vartheta)$ haben keinen großen Einfluß mehr. Allerdings kommt ein anderer Unsicherheitsfaktor in die Messung und zwar die genaue Einhaltung der adiabatischen Bedingung. $(\vartheta_k - \vartheta_t) = 0$ bedeutet nämlich durchaus nicht, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Vor allem weil die Temperatur nur an einigen wenigen Stellen gemessen wird und weil auch die Thermoelemente selbst eine Nullpunkts-Spannung (durch Inhomogenitäten in einem Temperaturgradienten) zeigen können. Die adiabatische Bedingung muß deshalb einer genauen Prüfung unterzogen werden.

Aus der Kalorimetergleichung folgt, daß die Abweichung von der Adiabasie, (der Summand $K(\vartheta)\ (\vartheta_k - \vartheta_t)\ dz$) eine zeitabhängige Größe ist. Es läßt sich also die Adiabasie z.B. durch Variation der Aufheizgeschwindigkeit überprüfen.

Nach der adiabatischen Methode, (zum ersten Mal von MOSER (5), nach einer ähnlichen Methode von PERRIER und ROUX (5) realisiert) den Verlauf der c_p Kurven zu verfolgen, erscheint als die günstigste und auch einzige, um die c_p-Messung zu einer kontinuierlichen Methode für den gesamten Temperaturbereich auszubauen. In dieser Weise wird außerdem die Enthalpie $H(\vartheta)$ als Funktion der Temperatur gefunden.

In dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme des Silbers, sowie die der ζ- und β-Phase der Legierung Ag Zn (bei 50,97 At % Ag) gemessen. Gleichzeitig wurde die Enthalpie des Übergangs $\zeta \rightleftarrows \beta$ und die Umwandlungswärme der durch Abschrecken erhaltenen metastabilen β'-Phase in ζ ($\beta' \rightarrow \zeta$) bestimmt.

Diese Messungen sollten die von HUBER (1) bestimmte Bildungswärme in dem System Ag-Zn bei 475 °C und die von SCHILLING (1) bestimmte in dem System Ag-Al ergänzen. Es lag nämlich die Vermutung nahe, daß die Bildungswärme der ζ-Phase in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration eine Verlängerung der Werte für die ε-Phase darstellen, ähnlich dem Verlauf für die ζ-Phase in dem System Ag-Al.

Zumal auch durch TSIPOURIS (6) bei Messungen der Härte als Funktion der Temperatur in dem System Ag-Zn ein ähnlicher Verlauf für die ε- und ζ-Phase gefunden wurde.

Gegen diese Annahme spricht allerdings das unlängst bestätigte Achsverhältnis in der ζ-Phase an Einkristallen durch BERGMANN und JAROSS (7), die für das hexagonal-raumzentrierte Gitter für c/a 0,367 fanden. Nach neueren Untersuchungen von RAYNOR und MASSALSKI (8) soll nämlich das Verhältnis der Konstanten c/a des hexagonalen Gitters allein durch die VEK bestimmt sein und mit zunehmender VEK wegen der einseitigen Überkragung der zugehörigen Brillouinzonen abnehmen. Für die ε-Phase hat man aber bereits früher (9) für c/a die Werte 1,59 bis 1,55 gefunden. Die ζ-Phase des Systems Ag-Zn muß daher nicht unbedingt strukturell mit der ε-Phase zusammenhängen. Der Verlauf der Bildungswärmen in der ζ-Phase läßt aber beurteilen, ob sie sich trotz der erwähnten Anomalie energetisch wie eine normale hexagonale Phase verhält.

I. Die Apparatur

A.) Mechanischer Aufbau

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Alle Betrachtungen über den Bau eines Hochtemperaturkalorimeters zur Messung der wahren spezifischen Wärme müssen von der zweckmäßigen Gestaltung des Gefässes ausgehen, und hier ist zuerst die Frage nach der Art der Probe wichtig. Es ist immerhin ein bedeutender Unterschied, ob man eine feste, flüssige oder gasförmige Probe zu untersuchen hat. Ferner spielt die thermische Leitfähigkeit des Materials eine ganz entscheidende Rolle. Für den Bau dieser Apparatur gilt deshalb die Einschränkung, daß Metalle im festen Zustand untersucht werden sollen.

Ein wichtiger Gesichtspunkt ist die Geometrie der Anordnung. Offenbar wäre für ein Kompensationskalorimeter ohne Wärmeaustausch die kugelsymmetrische Form die günstigste. Die Ausführung einer solchen kugelsymmetrischen Form stößt allerdings auf beträchtliche technische Schwierigkeiten. Wir haben deshalb die zylindersymmetrische Form für den Bau des Kalorimeters gewählt. Bei einer solchen Anordnung spielt das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Kalorimeters eine Rolle. Auf der einen Seite kann man die Wärmeströmungsverhältnisse am Boden und Deckel schwer überschauen und muß daher trachten, das Verhältnis von Mantelfläche zu Boden- und Deckelfläche möglichst groß zu halten, auf der anderen Seite macht aber die Regelung der Temperaturkonstanz bei einem zu hohen Kalorimeter beträchtliche Schwierigkeiten. Dazu kommt, daß das Massenverhältnis von Kalorimeter und Probe sich umso ungünstiger für die Genauigkeit der Messung auswirkt, je größer die Masse des Kalorimeters im Verhältnis zur Probe ist.

Die Masse des Kalorimeters darf allerdings auch nicht zu klein sein, da sonst die Temperaturgleichverteilung über das gesamte Kalorimeter nicht mehr gewährleistet ist. Von diesen ganz allgemeinen Gesichtspunkten kamen wir zu der Festsetzung der Massenverhältnisse von Probe und Kalorimeter von 1:1 und einem Verhältnis von Mantelfläche des Kalorimeters zur Fläche von Boden und Deckel von 2,5:1. Ferner wurden in Richtung der Achse des Kalorimeters nach oben und unten im Thermostaten Strahlungsschutzbleche angeordnet, damit die Wärmeströmungen über Boden und Deckel des Kalorimeters auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden.

Bei der Konstruktion des Thermostaten (=Umgebung des Kalorimeters) sind neben den geometrischen Anordnungen vor allen Dingen regeltechnische Gesichtspunkte von Bedeutung. Zur Erreichung einer möglichst großen Zone gleicher Temperatur im Thermostaten muß wegen der Zylindersymmetrie der Thermostat eine langgestreckte Form annehmen und die Heizelemente in dem Thermostaten so angeordnet sein, daß wenigstens über die Höhe des Kalorimeters eine Zone gleicher Temperatur erzielt wird.

Aus dem Meßprinzip folgt, daß die Temperatur des Thermostaten genau gleich der Temperatur des Kalorimeters sein muß. Für die Güte der Regelung (4) kommt es deshalb sehr auf ein kleines Verhältnis von Totzeit und Zeitkonstante des gesamten Thermostaten als Regelstrecke an.

Aus meßtechnischen Gründen ist es immer vorteilhaft, die zu messende Größe möglichst konstant zu halten. Für die Durchführung der Messung bestünde prinzipiell die Möglichkeit, den Thermostaten mit konstanter Geschwindigkeit aufzuheizen und das Kalorimeter mit entsprechender Geschwindigkeit durch Variation der zugeführten Leistung nachzuregeln. Da aber die in dem Kalorimeter frei-

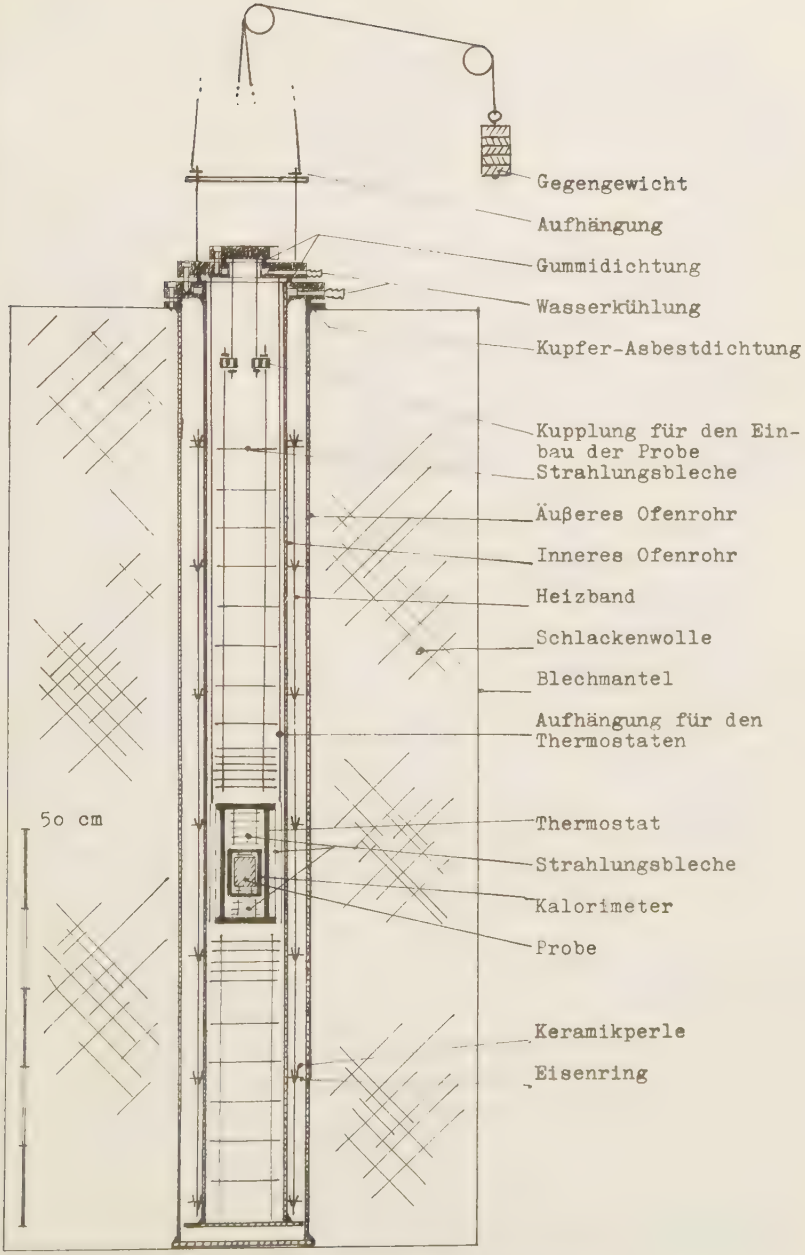
werdende Leistung eine Meßgröße darstellt, ist es meßtechnisch vorteilhafter, die Leistung im Kalorimeter konstant zu halten und die Aufheizgeschwindigkeit des Thermostaten nach dem Temperaturanstieg des Kalorimeters zu richten. Führt man ferner die Messung bei äquidistanten Werten der Temperatur durch, so wird die spezifische Wärme abgesehen von Korrekturen eine Funktion der Zeit. Aus diesen Überlegungen folgt die Notwendigkeit einer Konstantspannungsquelle zur Erzeugung einer konstanten Leistung im Kalorimeter und ein Temperaturregler zur genauen Nachregelung der Thermostatentemperatur nach dem Temperaturanstieg des Kalorimeters.

2. Der äußere Ofen

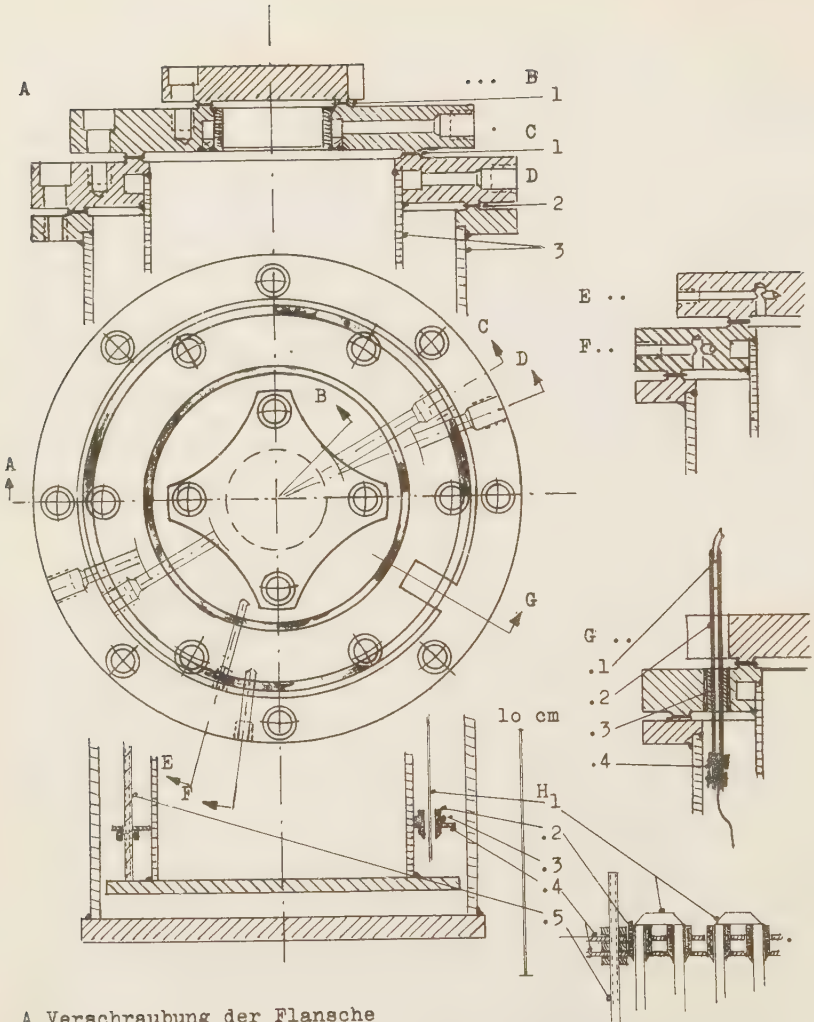
Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die gesamte Apparatur und Abb. 2 Details des Ofens.

Um den Ofen möglichst schnell regeln und um auch im Vakuum arbeiten zu können, ist er als Strahlungsofen ausgebildet. Zwei ineinander gestellte Eisenrohre sind an ihrem unteren Ende zugeschweißt, und am oberen miteinander verschraubt und mit einer Kupferasbestdichtung vakuumdicht gemacht. In dem Raum zwischen den beiden Rohren ist die Heizung angebracht. Sie besteht aus mäandrisch verbundenen, axial angeordneten Chromnickelbändern (0,5 · 10 mm), die auf einem Ring in Keramikperlen etwa 20 cm vom oberen Rand entfernt hängen. Der obere Teil des Ofens bleibt unbeheizt, um an der Dichtung nicht allzu hohe Temperaturen zu erhalten.

Damit eine Berührung mit dem Metallrohr vermieden wird, sind über die Länge von etwa 1 m weitere 6 Ringe mit Keramikperlen angeordnet. Die Perlen sind so bemessen, daß sich das Heizband leicht nach unten ausdehnen kann. Als Stromzuführung werden zwei Kupferrohre verwendet,



A b b. 1 Gesamtansicht des Kalorimeters



A Verschraubung der Flansche
C
D Wasserkühlung
E
F Anschluß an die Vakuumpumpe
1 Gummidichtung
2 Kupfer-Asbestdichtung
3 Stahlrohre
H Heizung
.1 Heizband
.2 Keramikperle

G Ausführung der Heizung
.1 Kupferdraht
.2 Kupferrohr
.3 Keramikisolierung
.4 Verschraubung mit Heizband
H3 Sprengring
.4 Eisenringe
.5 Stützen für Eisenringe

A b b. 2 Außerer O f e n

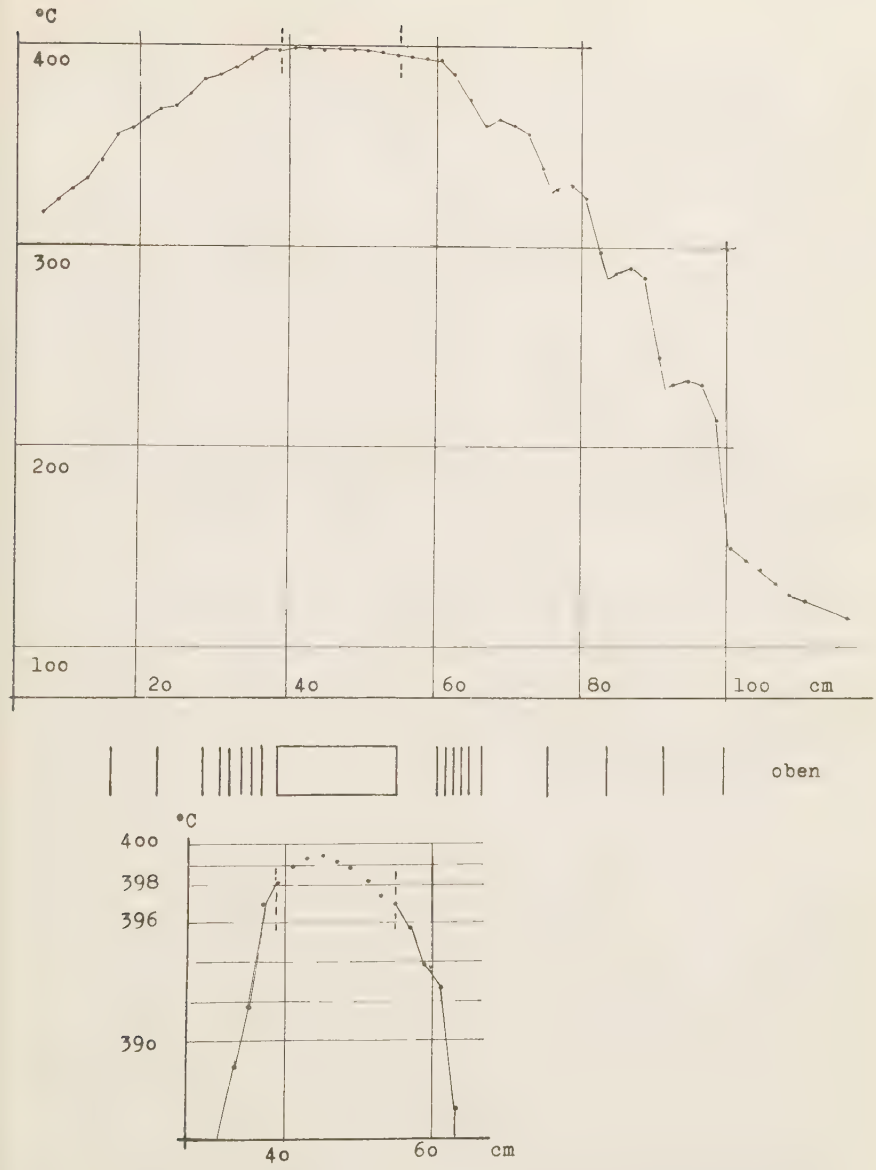


Abb. 3 Temperaturverteilung im Ofen ohne Thermostat

die mit dem Heizband verschraubt sind. Die Kupferrohre selbst sind in der Durchführung im Flansch keramikisoliert und mit Siegellack vakuumdicht vergossen.

Sowohl der Innenraum des Ofens zur Aufnahme des Kalorimeters, als auch der Heizraum können getrennt an ein Vakuumsystem angeschlossen werden. Auf diese Weise kann der Heizraum auf einen mittleren Druck eingestellt werden. Man erreicht so eine Verteilung der Druckbelastung auf beide Ofenwandungen bei hohen Temperaturen.

Im Inneren des Ofens ist ein System von Strahlungs- und Konvektionsschildern (Abb. 1) angeordnet, damit in der Mitte der Heizzone ein Gebiet möglichst gleicher Temperatur erhalten wird, in dem der Thermostat angebracht werden kann.

In Abb. 3 ist die Temperaturverteilung (in Luft) im Ofen ohne Thermostat aufgezeichnet. Die Abszisse gibt die Höhe über dem Boden des inneren Rohres an, die Ordinate die Temperatur in °C. Unter der Abszisse ist mit vergrößertem Temperaturmaßstab die Anordnung der Strahlungs- und Konvektionsschilder zu sehen, sowie das Gebiet, in dem der Thermostat eingebaut wird.

Aus der Abb. 3 ist folgendes zu entnehmen:

a.) Die Wirkung der Konvektionsschilder ist unterhalb der heißesten Zone eine andere als oberhalb. Offenbar spielt der Abstand der Schilder von (1 - 5 cm) im unteren Bereich keine entscheidende Rolle. Im oberen Bereich ist die Wahl des Abstandes aber entscheidend, wenn man einen linearen Anstieg der Temperatur mit dem Abstand erreichen will. Für den linearen Anstieg der Temperatur haben wir einen Abstand von weniger als 1 cm als notwendig herausgefunden.

b.) Aus dem vergrößerten Maßstab im unteren Teil der Abb.3 erkennt man, daß der Thermostat sich in einem Temperaturge-

fälle von seinem Boden bis zu seinem Deckel befindet, das nicht größer ist als 1,5 °C.

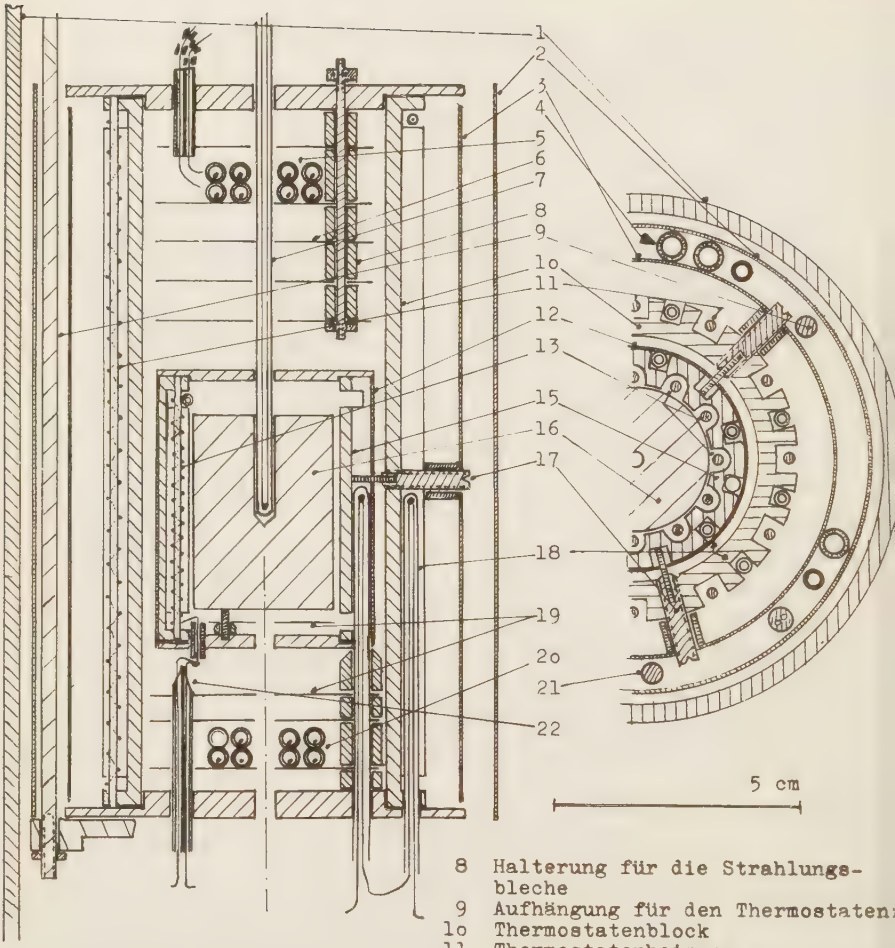
3. Der Thermostat

Bei der 1. Versuchsapparatur bestand der Thermostat aus Kupfer. Es hat sich jedoch sehr bald herausgestellt, daß reines Kupfer als Material nicht geeignet ist, da sich innerhalb kürzester Zeit auf dem Isoliermaterial der Heizung für den Thermostaten eine Kupferschicht niederschlug, die die Isolation der Heizwendel illusorisch machte. Vermutlich wird durch Spuren von Wasserdampf bei hohen Temperaturen Kupferoxyd gebildet und dieses an den heißeren Stellen der Heizwendel wieder zu reinem Kupfer und Sauerstoff dissoziiert. Dieser Effekt trat nicht mehr bei einer Legierung aus Kupfer und Aluminium (Aluminiumbronze mit 10 % Aluminium) auf. Diese Legierung hat auch noch weiter den Vorteil, daß man nicht wie beim Kupfer gezwungen ist, unter Schutzgas zu arbeiten, da diese Legierung selbst bei 600°C noch keine Oxydationserscheinungen zeigt.

Abb. 4 zeigt einen Schnitt durch den Thermostaten und das Kalorimeter im Maßstab 1 : 1.

Der Thermostat hängt mit 2 Stäben an dem Kühlflansch des Ofens. Er besteht im wesentlichen aus einem Zylinder von etwa 1 cm Wandstärke. In diesen Zylinder sind senkrecht von oben nach unten 21 Nuten eingestochen. Davon dienen 12 zur Aufnahme der Heizelemente, 6 zur Aufnahme des Differentialthermoelementes zur Regelung der Thermostatentemperatur, und 3 Differentialthermoelemente zur Nachregelung der Ofentemperatur. Radial nach außen gegen den Ofen sind 2 Silberblechzylinder angeordnet, um die Abstrahlung der Wärme zum Ofen zu vermindern.

Die Heizelemente des Thermostaten bestehen aus 12 hinter-



1 Inneres Ofenrohr
2 Radiales Strahlungsblech
3 Inneres Strahlungsblech
4 Zuleitungen für Termoelemente und Heizungen
5 Zusatzheizung Deckel
6 Strahlungsbleche
7 Thermoelemente
8 Halterung für die Strahlungsbleche
9 Aufhängung für den Thermostaten
1o Thermostatenblock
11 Thermostatenheizung
12 Strahlungsblech des Kalorimeters
13 Heizung des Kalorimeters
15 Kalorimetermantel
16 Probe
17 Justierschrauben
18 Differentialthermoelement
19 Strahlungsbleche
2o Zusatzheizung Boden
21 Aufhängung
22 Zuführung für Strom- und Potentialleitung

Abb. 4 Thermostat und Kalorimeter

einander geschalteten Heizwendeln aus Chromnickeldraht, die von Keramikstäbchen gehalten werden. Zusätzlich sind jeweils eine Heizung am Boden des Thermostaten und eine am Deckel des Thermostaten angeordnet.

Sämtliche Zuführungen für die Heizung und die Thermoelemente, sowie die Heizung des Kalorimeters werden von unten in das System eingeführt, mit Ausnahme des Thermoelementes zur Messung der Probentemperatur im Kalorimeter und der Zuführungen zur Heizung im Deckel des Thermostaten.

Der Deckel des Thermostaten mit seinem Strahlungsschutzsystem und das Thermoelement zur Messung der Temperatur in der Probe des Kalorimeters sind getrennt nach oben befestigt und mit einer Kupplung versehen, um die thermische Ausdehnung auszugleichen. (Siehe Abb. 1) Die Strahlungsschilder gegen das Kalorimeter bestehen aus dünnem 0,1 mm starkem Silberblech, und werden durch Keramikperlen in ihrem Abstand gehalten.

Zur Erleichterung des Ein- und Ausbaus der Probe kann der gesamte Thermostat mit dem Kühlflansch des Ofens nach oben herausgezogen werden. Die ganze Anordnung hängt mit einem Drahtseil an einem Gegengewicht, sodaß der Aus- und Einbau ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Das Kalorimeter wird so nach Abnahme des Deckels von oben frei zugänglich.

4. Das Kalorimeter

Das Kalorimeter besteht wie auch der Thermostat aus Kupferbronze.

Auch in ihm sind 12 Heizelemente untergebracht. Es sind Wendeln aus Chromnickeldraht, die wegen der mechanischen Festigkeit auf ein dünnwandiges Keramikrohr aufgewickelt sind. Die einzelnen Wendeln sind so angeordnet, daß sie

als Strahlungsheizung gegen die Probe in dem Kalorimeter wirken. Die Differentialthermoelemente sind außen in 6 Nuten angebracht, und werden durch einen Silbermantel fest mit dem Kalorimeter verbunden.

Das Kalorimeter steht auf 3 Keramikfüßen auf dem unteren Strahlungsschutzsystem des Thermostaten und wird von der Seite mit 3 Zentrierschrauben genau in der Mitte des Thermostaten gehalten.

Die Zuleitung zu der Heizung im Kalorimeter erfolgt von unten. (Die Zuleitungs- und Potentialdrähte sind um den Faktor 4 in ihrem Durchmesser größer.) Die Schweißstelle zu dem Heizdraht im Kalorimeter befindet sich direkt unterhalb des Kalorimeters. Der Anteil des Heizdrahtes von der Schweißstelle bis in das Innere des Kalorimeters beträgt weniger als o,1 ‰ von der gesamten Länge des Heizdrahtes. Im Boden des Kalorimeters ist außerdem noch einmal ein Strahlungsschild gegen die Probe angebracht, um eine möglichst geringe Abstrahlung von Energie über den Boden zu erhalten.

Die gesamte Masse des Kalorimeters einschließlich Keramik, Heizwendel, Deckel, Boden und Silbermantel steht in dem Verhältnis 1 : 1 zu der Masse der Probe (Ag).

B.) Elektrischer Aufbau

1. Kriechströme bei hohen Temperaturen

Die Schwierigkeit, genaue Temperatur- und Temperaturdifferenzmessungen durchzuführen, liegt in dem abnehmenden Isolationswiderstand der Keramik und daran, daß neben Spannungen von 10^1 - 10^2V an Eichheizung und Thermostatenheizung, Thermospannungen von etwa 10^{-7}V beobachtet werden müssen. Der Unterschied beträgt also 8 - 9 Größenordnungen. Der Isolationswiderstand muß deshalb bei etwa 10 Ohm Innenwiderstand der Thermoelemente mindestens $5 \cdot 10^9\ \Omega$ betragen.

Ein solcher Isolationswiderstand ist aber schon bei 500°C nicht zu realisieren. Die Hauptschwierigkeit liegt vor allen Dingen in den unkontrollierbaren Kriechströmen.

Durch den besonderen Kunstgriff der Spannungsteilung und Erdung kann man erreichen, daß der Spannungsabfall an Differentialthermoelementen durch Kriechströme kleiner wird als 10^{-7}V.

In Abb. 5 ist eine schematische Darstellung der Isolationsverhältnisse in dem Kalorimeter wiedergegeben.

R_1, R_6 und R_2, R_3 stellen die Isolationswiderstände von Eichheizung und Thermoelementen gegen das Kalorimetergefäß dar. Ohne Parallelschaltung von R_7, dem inneren Widerstand des Kalorimetermantels, bzw. R_5 und R_4 müßte man bei einem Isolationswiderstand von $10^6\Omega$ mit einem Spannungsabfall von etwa 10^{-4}V am Differentialthermoelement rechnen. Ist aber jedes Heizelement und jedes Thermoelement ganz von dem Metall des Kalorimeters umgeben, so wird durch die Paralleschaltung des sehr kleinen Innenwiderstandes erreicht, daß der Spannungsabfall zwischen den Punkten a und b genügend klein wird, um an dem Thermoelement einen geringeren Spannungsabfall als 10^{-7}V zu erreichen. Die genaue Rechnung ergibt, wenn R_7

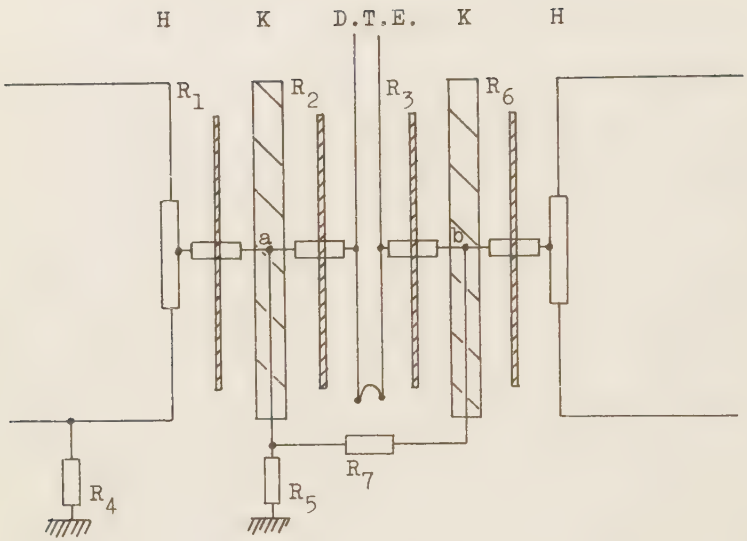


Abb. 5 H = Heizung K = Kalorimeter
D.T.E. = Differentialthermoelement

mit 0,1 Ω angenommen wird, daß die Isolationswiderstände R_1, R_2, R_3, R_6 sogar bis 10^4 Ohm absinken können, bis an dem Thermoelement ein Spannungsabfall von 10^{-7}V auftritt.

2. Leistungsstabilisation für die Kalorimeterheizung

Eine genügend genaue Methode zur direkten Leistungsregelung ist bis jetzt noch nicht bekannt. Wir haben deshalb einen schon länger bekannten Weg eingeschlagen und die Erzeugung einer konstanten Leistung an einem ohmschen Widerstand durch geeignete Widerstände, in Reihe oder Serie, auf eine Spannungs- oder Stromstabilisation zurückgeführt.

Die an der Heizung freiwerdende Leistung ändert sich bei konstanter Spannung oder konstantem Strom in der Hauptsache wegen der Temperaturabhängigkeit des Heizwiderstandes. Betrachtet man das Schaltbild in Abb. 6 und stellt für die an dem Widerstand R_x freiwerdende Leistung die entsprechende Differentialgleichung auf, so erhält man mit den Randbedingungen. Spannung U = konstant, und die Widerstände R_r und R_s ebenfalls konstant,

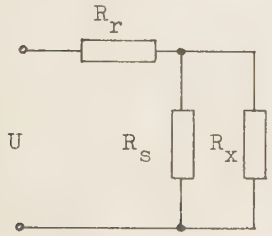


Abb. 6

$$dL_x = \left(\frac{\partial L}{\partial R_x}\right)_{U,R_r,R_s}$$

oder

$$dL_x = U^2 \frac{R_s^3(R_r - R_x) - R_s^2 R_r R_x}{[R_s(R_r + R_x) + R_r R_x]^3}$$

Daraus folgt für $dL_x = 0$

$$R_x = \frac{R_r R_s}{(R_r + R_s)}$$

Läßt man $R_s \to \infty$ gehen, so erhält man aus

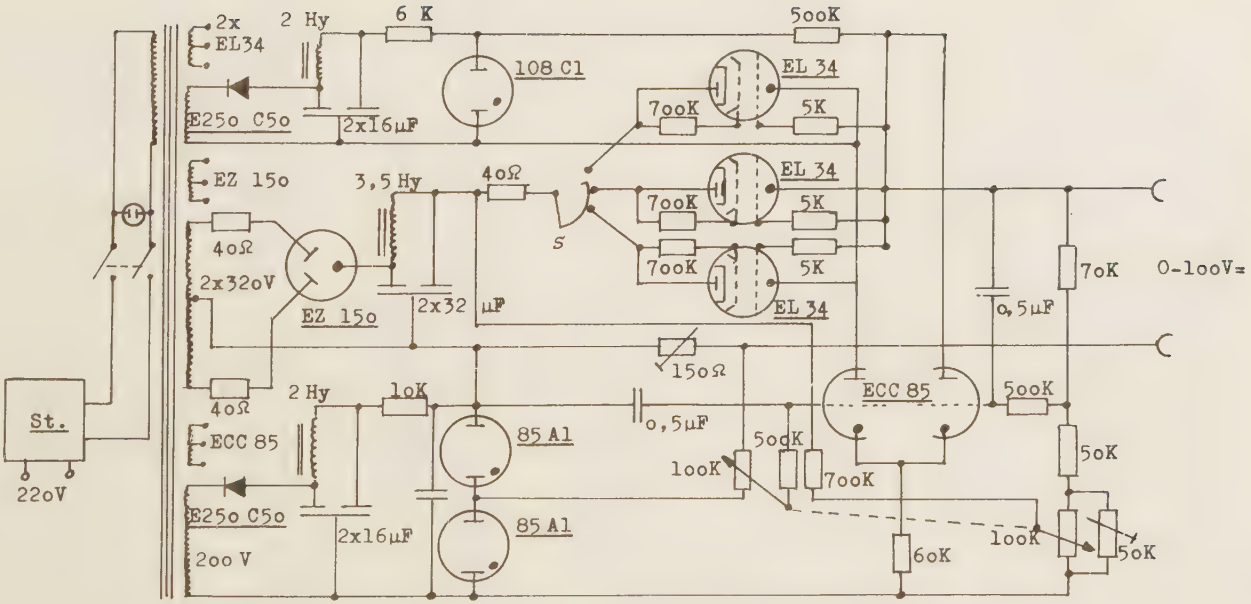
$$\lim_{R_s \to \infty} (dL_x)_U \to$$

$$\underline{R_r = R_x}$$

Eine entsprechende Lösung erhält man aus den Randbedingungen: Strom I = konstant, R_r = konstant, R_s = konst. und dem Grenzübergang $R_r \to 0$

$$\lim_{R_r \to 0} (dL_x)_I \to$$

$$\underline{R_s = R_x}$$



A b b. 7 Schaltbild des Gleichspannungsstabilisators

Durch den einfachen Kunstgriff der Reihen- oder Serienschaltung eines gleichgroßen Widerstandes zum Verbraucherwiderstand wird die Leistungsregelung auf eine Strom- oder Spannungsregelung zurückgeführt. Eine kleine Rechnung zeigt, daß die Änderung der Leistung an dem Widerstand R_x nur 2 ‰ beträgt, wenn R_x sich selbst um 10 % ändert.

Wir bauten den in Abb. 7 dargestellten Gleichspannungsstabilisator, der es uns ermöglicht, die Ausgangsspannung praktisch in dem Bereich von 0 - 100 V zu verändern und so allen Notwendigkeiten anzupassen.

In dem Verbraucherstromkreis liegt zwischen dem Verbraucherwiderstand und der Spannungsquelle (EZ150) ein veränderlicher Widerstand (EL34), an dem ein Großteil der Spannung abfällt.

Dieser Spannungsabfall wird durch einen Differenzverstärker (ECC85) geregelt. Spannungsschwankungen am Ausgang des Reglers werden über einen Spannungsteiler auf den Differenzverstärker übertragen (Rückwärtsregelung). Der Differenzverstärker selbst erhält seine Vergleichsspannug von zwei Glimmstrecken (85AI).

Um die Spannungsschwankungen am Eingang des Reglers zu kompensieren, ist der Eingang über einen Widerstand (700K) an den Spannungsteiler des Ausgangs angekoppelt (Vorwärtsregler). Weitgehende Lastunabhängigkeit des Reglerausgangs ist durch eine Rückführung (150 Widerstand zwischen den beiden Glimmstrecken 85Al im Verbraucherkreis) erreicht worden. Die Ausgangsspannung des Reglers wird durch Verändern der Vergleichsspannung an einem 100K Ohm Potentiometer eingestellt.

Da in den unteren Spannungsbereichen eine Verstärkung zu klein wäre, muß man den Fußpunkt des Differenzverstärkers (EC85) (nach einer Anregung von K.Habfast) negativ machen und entsprechend natürlich dann auch die Vergleichsspan-

nung (85A1). Um gleichzeitig die Spannungsschwankungen vom Eingang nicht mit zu verstärken und die Gegenkopplung bei der EL34 zu vermeiden, wird die Anodenspannung für die ECC85 getrennt erzeugt. Die Vorwärtsregelung wird mit der Vergleichsspannung mechanisch gekoppelt, da sich der Arbeitspunkt der Vorwärtsregelung mit der Ausgangsspannung ändert.

Dieser Stabilisator hat sich bestens bewährt. So konnten mit den Meßgeräten (H+B Güteklasse 0,2), mit denen die Leistung gemessen wurde, keine Schwankungen festgestellt werden, sodaß die Stabilität der Leistung auch über lange Zeiträume bestimmt besser als 0,2 % war.

3. Die Regelung der Ofentemperatur

Während für den Thermostaten die Regelbedingung „ Temperatur des Thermostaten gleich der Temperatur des Kalorimeters" $T_t - T_k = 0$ lautet (adiabatische Bedingung), muß zwischen Ofen und Thermostat eine kleine Temperaturdifferenz herrschen, damit auch Temperaturfunktionen der Probe mit negativem Differentialquotienten von dem Thermostaten gefolgt werden kann. Bei z.B. stark endothermen Effekten in der Probe kann es durchaus notwendig sein, die Thermostatentemperatur zu erniedrigen. Offenbar richtet sich die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Ofen nach den zu erwartenden Rückwirkungen des Kalorimeters. Versuche ergaben als geeignete Temperaturdifferenz 10°C.

Bei genauer Einhaltung dieser Differenz wirkt das ganze System Ofen- Thermostat als Doppelthermostat und schafft so die notwendigen Bedingungen für eine genaue Regelung der Thermostatentemperatur.

Die Regelaufgabe lautet also: Nachführung der Ofentemperatur mit einer vorgegebenen Temperaturdifferenz, nach der

Temperatur des Thermostaten, bei steigendem Leistungsbedarf des Ofens.

Bei konstanter Temperatur des Thermostaten (Bezugstemperatur) und Verwendung eines 2-Punktreglers führt die Ofentemperatur die für diesen Regeltyp charakteristischen Regelschwingungen aus mit der Amplitude, sowie der Periode

$$\Delta\vartheta = V_s (L_2 - L_1) T_t/T; \tau = 4T_t$$

(Verstärkung $V_s = \Delta\vartheta/\Delta L$, Totzeit T_t und Zeitkonstante T der Regelstrecke, geschaltete Leistungsdifferenz $(L_2 - L_1)$). Die Regelung läßt sich verbessern, wenn man den 2-Punktregler linearisiert (13) (aus einem unstetigen wird ein quasistetiger Regler), indem man der Regelgröße eine Hilfsschwingung überlagert.

Die Schaltperiode des 2-Punktreglers $\tau = 4T_t$ wird nun auf die wesentlich geringere Periode der Hilfsschwingung $T_h < 0{,}1\ T_t$ vermindert. Die sogenannte Tiansche-Dämpfung (Wirkung der Zeitkonstanten) ist proportional ω, sodaß die höhere Kreisfrequenz eine entsprechend bessere Dämpfung der noch verbleibenden Temperaturschwankungen ergibt. (von $L_2 - L_1$)

Durch die Möglichkeit der stetigen Veränderung des Verhältnisses der Einschaltzeit von oberer und unterer Leistung erhält man einen Proportionalregler, der zudem noch die Vorteile (große Schaltleistung) eines 2-Punktreglers besitzt.

In Abb. 8 ist die Wirkungsweise eines solchen Reglers dargestellt.

Die dunkle wellenförmige Fläche stellt die überlagerte Hilfsschwingung in der Zeit dar.

Deckt sich bei dem Regler Soll- und Istwert, so sind die Einschaltzeiten der oberen (L_2) und unteren (L_1)

Leistung gleich. Besteht eine Differenz zwischen diesen Werten, so verschiebt sich die Ansprechgrenze des Reglers z.B. nach ϑ_1 oder ϑ_2, und das Verhältnis der Einschaltzeiten von oberer L_2 und unterer L_1 Leistung ändert sich, wie darüber und darunter dargestellt.

Am rechten Rand ist noch die Kennlinie des Reglers dargestellt. Sie hängt natürlich weitgehend von der Form der Modulationskurve ab und kann den jeweiligen Verhältnissen angepaßt werden. Am einfachsten läßt sich eine sin-Funktion darstellen.

Die Überlagerung einer Hilfsschwingung (Modulation) kann auf verschiedene Weise erfolgen. Z.B. Einführen einer Wechselspannung in den Thermoelementkreis, oder periodisches Bewegen des Fühlgliedes (Gouy - Modulator). Diese Methoden haben aber den Nachteil, daß man Eingriffe an der Meßgröße oder dem Meßinstrument selbst vornimmt. In dieser Arbeit wird deshalb die Modulation außerhalb des Meßkreises durchgeführt.

In Abb. 9 ist der Regelkreis für die Ofenregelung schematisch dargestellt.

Ein Lichtbündel fällt von dem Kondensor K über das Spiegelgalvanometer G auf die Fotozelle F. Eine Linse L vor dem Galvanometer bildet eine Blende B vor dem Kondensor K in der Ebene der Fotozelle F ab. Der eine Rand dieser Blende wird durch einen Motor M periodisch hin- und herbewegt. Die Fotozelle ist deshalb abwechselnd im Dunkeln oder beleuchtet.

An dem Widerstand R wird die Thermospannung der vorgeschriebenen Temperaturdifferenz kompensiert (Sollwert). Die Differenz zwischen tatsächlicher (Istwert) und vorgeschriebenen Thermospannung zeigt das Galvanometer an. Stimmt Sollwert und Istwert überein, so sind die Hell- und Dunkelzeiten auf der Fotozelle gleich und $L = \frac{L_2+L_1}{2}$.

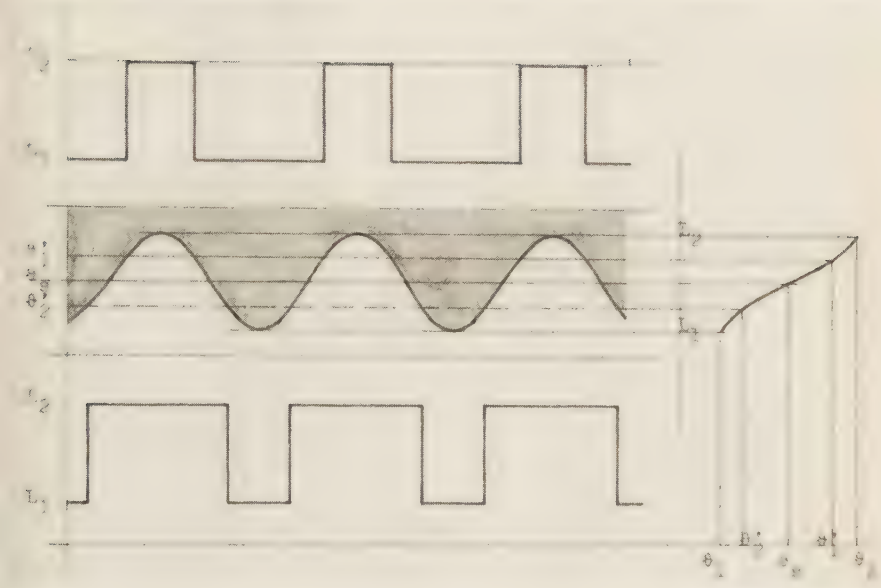


Abb. 8 Zur Veranschaulichung der Reglerfunktion
oben: Veränderung der Leistung mit der Regelabweichung
unten: Wirkung des integralen Anteils

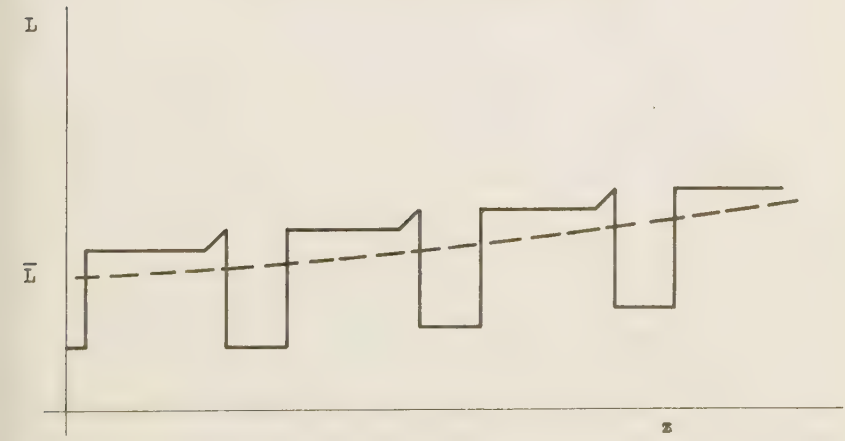
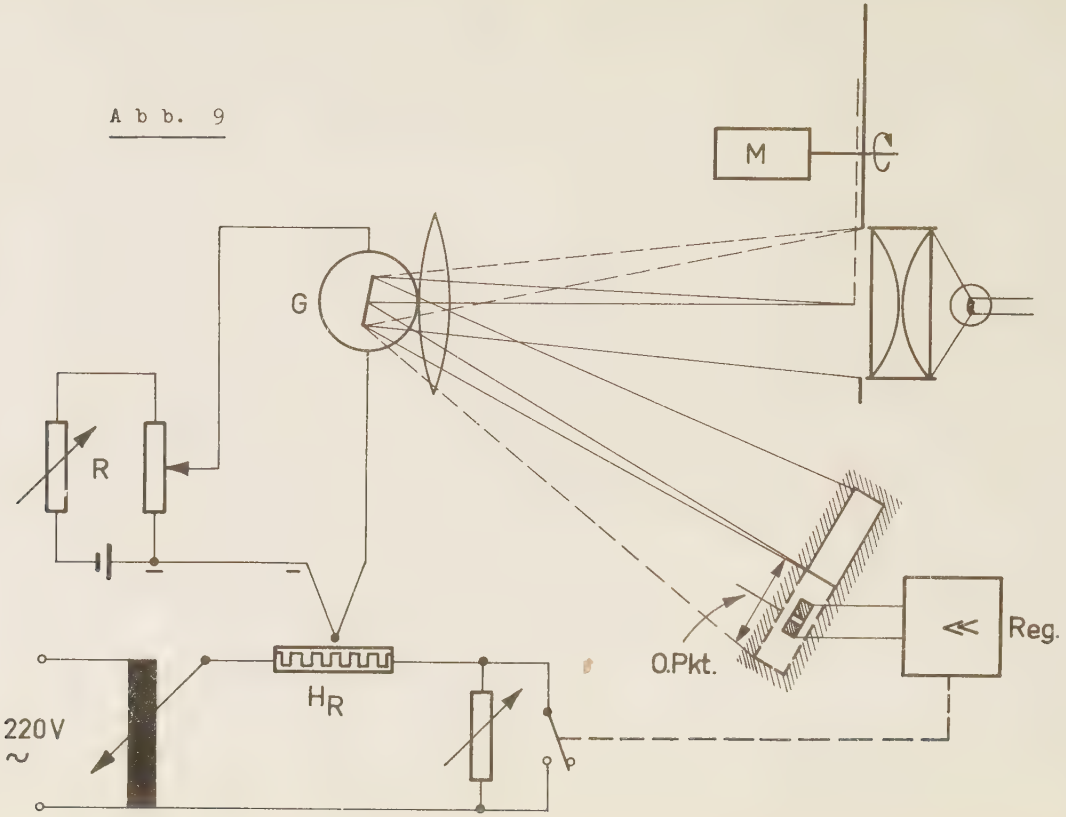


Abb. 9



Die Umschaltung auf eine niedere Leistung geschieht durch Einschalten eines Widerstandes R_1 in dem Heizstromkreis. Durch Veränderung dieses Widerstandes kann die Leistungsdifferenz gerade so groß eingestellt werden, daß auftretende Störungen (z.B. Netzspannungsschwankungen) ausgeregelt werden.

Die Schaltung des Ofenreglers ist in Abb. 10 wiedergegeben.

In der linken oberen Ecke ist der Verstärker für den Fotowiderstand zu sehen. Wird der Fotowiderstand (Ph) belichtet, sinkt sein Widerstand um einige Zehnerpotenzen, und an dem Widerstand R_5 steigt die Spannung über den Zündpunkt der Kaltkathode GR16. Die nächste Halbwelle des Wechselstroms zündet die Röhre und das Relais (A) zieht an. Über das Hilfsrelais D wird der Widerstand R_{16} kurzgeschlossen. An der Heizwicklung H liegt dann die höhere Leistung L_2 (und umgekehrt).

Auf der einen Seite soll wegen der begrenzten Dämpfung die Leistungsdifferenz $L_2 - L_1$ möglichst klein sein, auf der anderen Seite reicht aber eine solche Leistungsdifferenz nicht aus, um in dem gesamten Temperaturbereich von 20 - 500°C den Leistungsbedarf des Ofens zu decken. Oder anders gesagt: der Proportionalbereich des Reglers umfaßt jeweils nur ein kleines Temperaturgebiet von einigen Graden. Die mittlere Leistung und damit der Regelbereich (= Temperaturregelbereich) muß also ständig der geforderten Temperatur angepaßt werden.

Dies geschieht automatisch durch einen Vergleich der Einschaltzeiten der oberen und unteren Leistung. Das Relais A setzt synchron mit den beiden Leistungen jeweils ein Zeitrelais in Tätigkeit. Die beiden Zeitrelais (eines für die obere, eines für die untere Leistung) sind so eingestellt, daß sie frühestens nach einer halben Modulationsperiode, aber spätestens vor der ganzen Periode schalten.

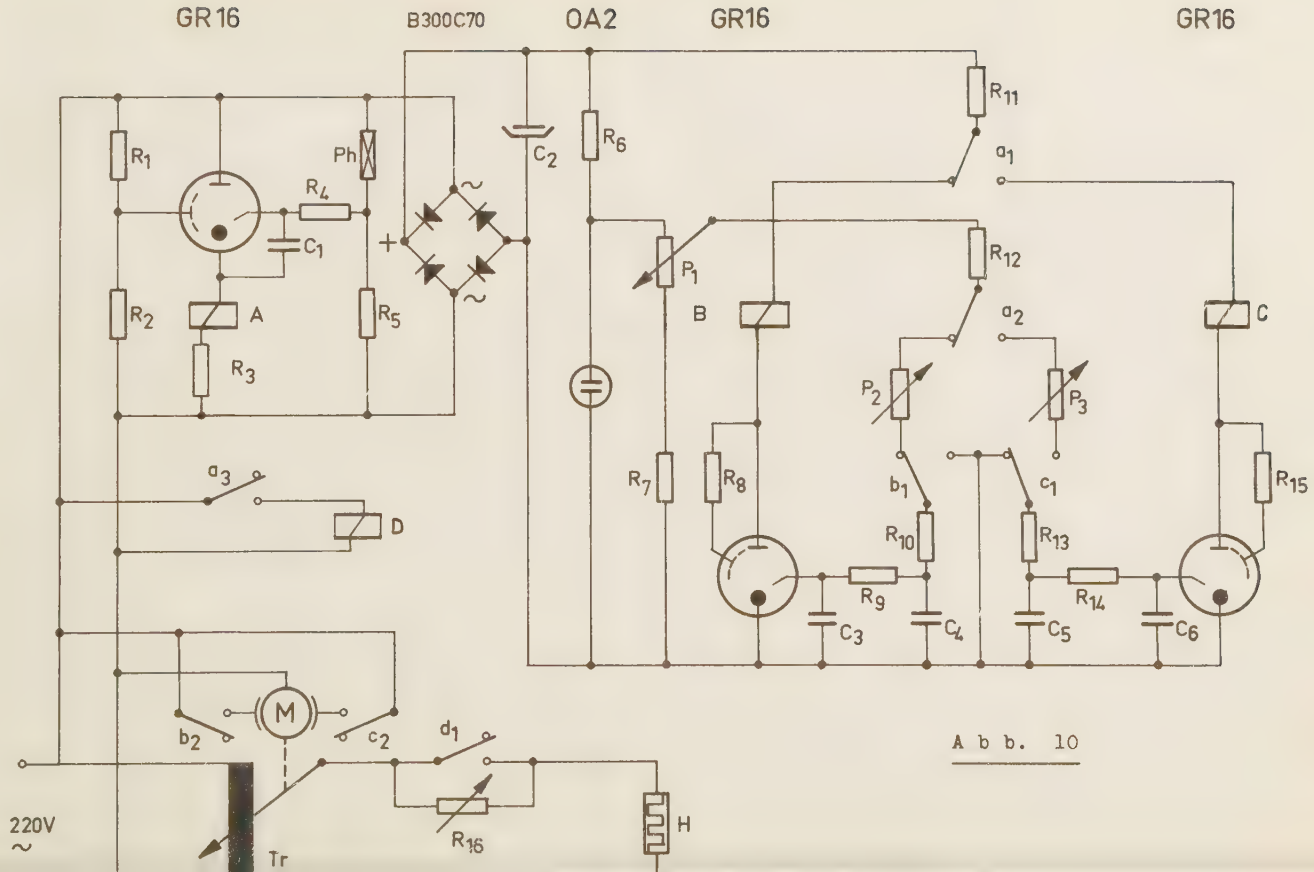

GR16
B300C70
OA2
GR16
GR16
R1
Ph
R4
C1
R2
A
R5
R3
C2
R6
R11
a1
P1
B
R12
a2
C
P2
P3
a3
D
R7
R8
b1
c1
R15
R10
R13
R9
R14
C3
C4
C5
C6
M
b2
c2
d1
220V
~
Tr
R16
H

Abb. 10

Mit diesen Zeitrelais wird ein Stellmotor (M) am Regeltrafo für die Heizspannung gesteuert.

Die einzelnen Phasen sind an Hand der rechten Seite des Schaltbildes Abb. 10 zu verfolgen. Das Relais A sei abgefallen, dann wird über die Widerstände R_{12} - P_2 - R_{10} der Kondensator C_4 aufgeladen. Sobald die Zündspannung der Kaltkathode Z_1 erreicht ist, zündet die Röhre, und das Relais B zieht an, und der Stellmotor M wird in Bewegung gesetzt. Gleichzeitig wird aber der Kondensator C_4 über den Kontakt b_1 (jetzt in der Stellung rechts) entladen. Sobald das Relais A anzieht, wird die Anodenspannung für Z_1 durch a_1 unterbrochen und derselbe Vorgang in der gleichen Reihenfolge bei Z_2 in Gang gesetzt. Die Verzögerungszeiten $z = f(R \cdot C)$ können an den Potentiometern P_1, P_2 und P_3 eingestellt werden.

Dieses Zeitglied in Verbindung mit dem Stelltransformator hat auf die Regelung den Einfluß eines integralen Gliedes, und aus dem P-Regler wird ein PI- Regler (Proportional-Integral).

4. Regelung der Thermostatentemperatur

Die Temperatur des Thermostaten soll der Temperatur des Kalorimeters so nachgeregelt werden, daß die Summe der in das Kalorimeter von der Umgebung zufließenden und abfließenden Wärmemenge gleich Null ist. (quasiadiabatische Bedingung)

$$\oint_F \text{grad } T \, df = 0$$

Im allgemeinen wird diese Bedingung keineswegs dadurch eingestellt, daß die mit Hilfe der Differential-Thermoelemente (D.T.E.) an wenigen Stellen gemessene Temperaturdifferenz $T_k - T_t$ auf Null eingestellt wird. Die Grün-

de dafür sind einmal, daß diese wenigen Meßstellen keineswegs repräsentativ für die Temperaturverteilung im Kalorimeter und Thermostat sein müssen und zum anderen, daß das D.T.E. selbst bei gleicher Temperatur der Lötstellen eine wenn auch geringe Spannung zeigen kann. Das kommt daher, daß der Thermodraht durch einen Temperaturgradienten geleitet werden muß. Dabei machen sich alle Inhomogenitäten des Drahtes bemerkbar.

Die Summe dieser Effekte ergibt für die zu regelnde Temperaturdifferenz einen von Null abweichenden Wert, der außerdem von der Temperatur abhängt.

$$u_x = u(\vartheta)$$

Die Möglichkeit, diese Funktion zu ermitteln, hängt eng damit zusammen, ob es ein Kriterium für die Adiabasie gibt, das mit Sicherheit auf Temperaturgleichgewicht schließen läßt. Der adiabatische Fall oder besser der quasiadiabatische liegt offenbar im statischen Gleichgewicht vor. Die Verhältnisse ändern sich aber sofort im dynamischen Fall, weil durch die zugeführte Leistung sich die Temperaturverteilung im Kalorimeter ändert und damit auch der Wärmestrom zur Umgebung. Die jetzt gültige Temperaturdifferenz ist die, bei der die Enthalpie des Kalorimeters in einem definierten Temperaturintervall weitgehend unabhängig wird von der Aufheizgeschwindigkeit. Praktisch wurde so verfahren, daß die Temperaturdifferenzen im statischen Gleichgewicht bestimmt wurden. Dabei ist nur zu beachten, daß bei Eichung und Messung mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit gemessen wird. Dann heben sich die noch vorhandenen Abweichungen zwischen der gemessenen und tatsächlich zugeführten Leistung heraus. Für den Regler ist zu fordern, daß er mit möglichst großer Genauigkeit die vorgeschriebene Temperaturdifferenz einregelt.

Im Prinzip ist die Funktion des Thermostatenreglers dieselbe wie die des Ofenreglers. Der Unterschied liegt in der erhöhten Empfindlichkeit und in der Stabilisierung der einzelnen elektronischen Glieder.

Die größere Empfindlichkeit wurde durch einen wesentlich längeren Lichtweg vom Galvanometer zur Fotozelle (5m) und durch ein empfindlicheres Galvanometer erreicht. Während das Galvanometer für die Ofentemperatur noch auf dem Tisch stehen könnte, muß jetzt das Galvanometer erschütterungsfrei aufgestellt werden. (Julius'sche Aufhängung). Das Galvanometer muß ferner gegen Temperaturschwankungen und Kriechströme geschützt werden. Wichtig ist eine Lichtquelle konstanter und geringer Intensität, um die Bildung parasitärer Thermokräfte an den Lötstellen des Galvanometerspiegles zu vermeiden. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen muß der Nullpunkt des Galvanometers ständig überprüft werden.

Die volle Empfindlichkeit der Anordnung kann nur dann ausgenützt werden, wenn der Kompensationsstrom der Empfindlichkeit entsprechend konstant gehalten werden kann. Als Spannungsquelle für den Kompensationsstrom wurden deshalb thermostatisierte Bleiakkus mit einer hohen Amperestundenzahl und einem geringen inneren Widerstand verwendet, sowie als Kompensationswiderstände Präzisionstöpselwiderstände mit einem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten (Manganin).

Sowohl der lichtelektrische Schalter als auch die Zeitglieder wurden stabilisiert und speziell der Lichtschalter mit einer zweiten Verstärkerstufe ausgerüstet.

Die Gesamtschaltung der Thermostatenregelung ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Der Regler arbeitet (in der Schaltung von links nach rechts gesehen) folgendermaßen:

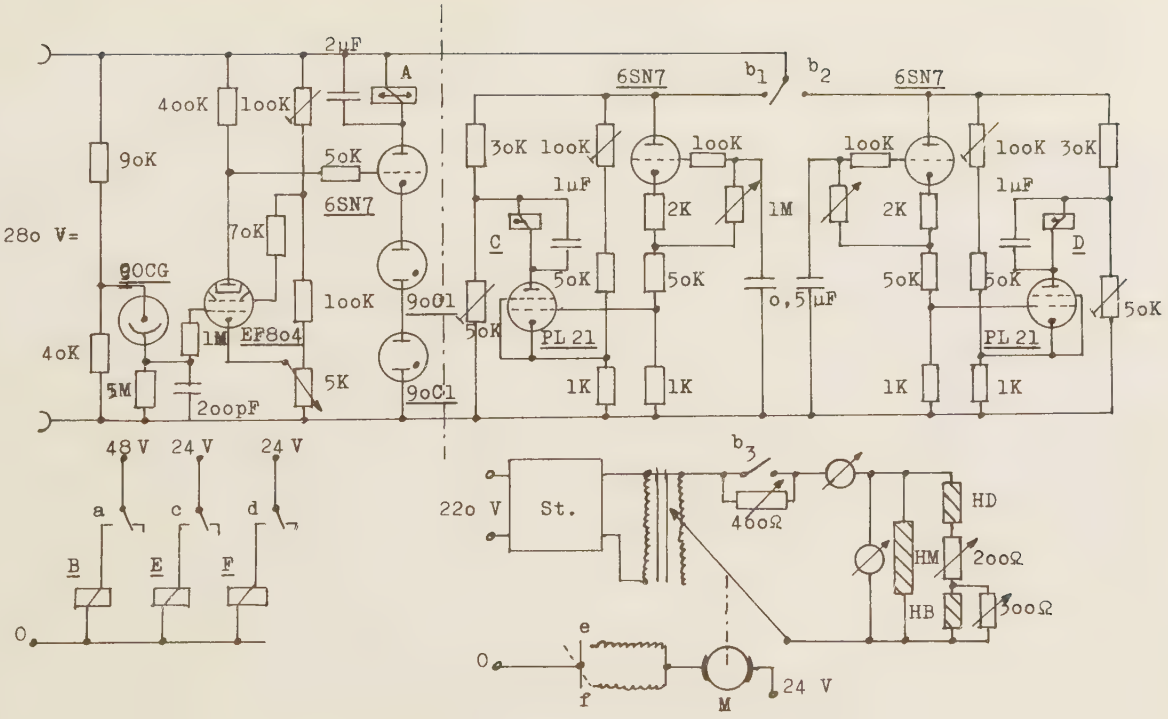


Abb. 11 Schaltbild des Thermostatenreglers

Die Fotozelle 90CG wird abwechselnd belichtet oder verdunkelt. Im belichteten Zustand wird sie leitend, und an dem 5M Ohm Widerstand steigt die Spannung. Mit dem Anstieg der Spannung an diesem Widerstand steigt der Anodenstrom der Röhre EF804 und an dem Anodenwiderstand (400K) fällt die Spannung. Dadurch wird die Gitterspannung der Röhre 6SN7 so stark negativ, daß kein Strom mehr durch diese Röhre fließt und das Relais A, das vorher angezogen war, fällt ab. Der zur Relaiswicklung in Serie liegende Kondensator ist notwendig, um ein Flattern des Relais zu vermeiden.

Über das Hilfsrelais B wird nun jeweils der linke oder rechte Zeitschalter angesteuert.

Schaltet dieses Relais von b_2 auf b_1, so erhält der linke Zeitschalter Anodenspannung. Über die Röhre 6SN7 fließt anfangs ein geringer Strom, da die Gitterspannung Null ist. Mit zunehmender Aufladung des Kondensators rechts (0,5µF) steigt die Gitterspannung und damit der Strom. Mit steigendem Strom wird der Spannungsabfall an dem 1K Ohm Kathodenwiderstand immer größer und erreicht schließlich die Zündspannung des Thyratrons PL21. Sobald die PL21 zündet, zieht das Relais C im Anodenkreis an und steuert über das Hilfsrelais E den Stellmotor des Regeltrafos an.

Die PL21 löscht in dem Augenblick, in dem das Relais B von b_1 auf b_2 umschaltet. Dann beginnt im rechten Zeitrelais derselbe Vorgang. Synchron mit der Umschaltung von b_1 auf b_2 schließt das Relais B auch den 400 Ohm Vorschaltwiderstand zur Thermostatenheizung kurz, und die Leistung an der Heizung steigt von L_2 auf die obere L_1.

C.) Eichung der Apparatur

1. Eichung der Thermoelemente zur Messung der absoluten Temperatur

Die Pt Rh - Pt (90/10) Thermoelemente wurden zuerst bei etwa 1000°C getempert, entspannt und wieder getempert um Spannungsinhomogenitäten zu beseitigen.

Die Eichung wurde bei dem Siedepunkt des Wassers und den Schmelzpunkten der chemisch reinen Metalle Zinn, Kadmium, Zink, Antimon und Silber durchgeführt.

Für die Eichung beim Siedepunkt des Wassers wurde ein Ebullioskop nach Swietoslawski verwendet. Die an zwei verschiedenen Tagen durchgeführten Messungen mit den üblichen Korrekturen des Barometers sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Eichung mit den Metallen wurde unter Argon von Atmosphärendruck durchgeführt.

Tabelle 1

Eissubstanz	Temp.der Fixpkt. °C	gemessene mV	Anzahl	mittlerer Fehler 10^{-4} mV
H_2O	98,45	0,6309	1	
	98,57	0,6312	1	
Sn	231,9	1,7101	4	2
Cd	320,9	2,5109	5	± 7
Zn	419,5	3,4408	6	± 5
Sb	630,5	5,5323	4	± 11
Ag	960,5	9,1322	8	± 8

In Tab. 1 sind in der ersten Spalte die Eichsubstanzen, in der zweiten die Temperaturen der Fixpunkte (°C), in der

dritten die Mittelwerte der aus Abkühlung und Erwärmung gemessenen Thermospannungen am Schmelzpunkt, in der vierten die Anzahl der Messungen und in der letzten die mittleren Fehler der Messung angegeben.

Die Thermospannungen wurden mit einem Diesselhorstkompensator gemessen. Als Vergleichsnormale diente ein von der PTB geeichtes ungesättigtes Weston-Normalelement.

Ein sehr wichtiger Punkt für die Genauigkeit der Messung ist eine genau definierte Bezugstemperatur. Für sämtliche Messungen wurde als Bezugstemperatur die des schmelzenden Eises verwendet. In einem Dewargefäß wurde das Eiswasser durch einen Rührer ständig umgewälzt. In dieses Wasser hingen in Glasröhrchen die kalten Lötstellen der Thermoelemente und die Trennpunkte der Differentialthermoelemente.

Die gemessenen Thermospannungen wurden mit der DIN-Tabelle verglichen und mit den Abweichungen eine Ausgleichrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Für den Temperaturbereich von 0° - 700°C ergab sich für die Thermospannung folgende Gleichung:

$$f = 5{,}357\,\vartheta + 1{,}2378 \cdot 10^{-2}\,\vartheta^2 - 1{,}9579 \cdot 10^{-5}\,\vartheta^3 + 1{,}7474 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^4 + 6{,}23 \cdot 10^{-12}\,\vartheta^5 \pm 0{,}6\ \mu V$$

$$0 \leq \vartheta \leq 700°;\ f\ [\mu V]$$

Der mittlere Fehler der absoluten Temperatur (°C) beträgt in den unteren Bereichen 0,1°C und bei 500°C etwa 0,05°C. Die für die Auswertung der Meßergebnisse notwendigen Werte f' (ϑ) erhält man durch Interpolation aus einer gerechneten Tabelle mit den Intervallen von 10 zu 10°C.

Ein zweites PtRh -Pt Thermoelement blieb mit seinen Thermospannungen innerhalb der Fehlergrenzen für das erste Thermoelement. Für beide wurde deshalb die glei-

Tabelle 2

Temperatur-Thermospannungs-Tabelle für Pt-PtRh (90/10)

f	ϑ	$f' \cdot 10^3$	f/f'	f	ϑ	$f' \cdot 10^3$	f/f'
mV	°C	mV/°C		mV	°C	mV/°C	
0,38	62,4	6,678	5,980	2,34	302,2	9,176	4,359
,42	68,4	,781	,898	,38	306,6	,198	,349
,46	74,3	,880	,804	,42	310,9	,219	,339
,50	80,1	,976	,735	,46	315,3	,240	,329
,54	85,7	7,067	,650	,50	319,6	,260	,320
,58	91,3	,155	,591	,54	323,9	,279	,311
,62	96,9	,239	,526	,58	328,2	,299	,302
,66	102,3	,321	,465	,62	332,5	,317	,294
,70	107,9	,400	,405	,66	336,8	,336	,286
,74	113,2	,476	,351	,70	341,1	,353	,278
,78	118,6	,550	,299	,74	345,4	,370	,270
,82	123,8	,621	,250	,78	349,7	,387	,262
,86	129,1	,689	,202	,82	353,9	,403	,254
,90	134,2	,756	,157	,86	358,2	,419	,247
,94	139,4	,821	,115	,90	362,4	,435	,240
,98	144,5	,883	,074	,94	366,6	,450	,233
1,02	149,6	,943	,035	,98	370,9	,464	,226
,06	154,6	8,001	4,999	3,02	375,1	,480	,220
,10	159,6	,058	,964	,06	379,3	,494	,214
,14	164,5	,113	,930	,10	383,5	,508	,207
,18	169,4	,166	,898	,14	387,7	,521	,201
,22	174,3	,217	,868	,18	391,9	,535	,195
,26	179,1	,267	,839	,22	396,1	,548	,190
,30	183,9	,315	,811	,26	400,3	,560	,184
,34	188,7	,362	,784	,30	404,5	,573	,179
,38	193,5	,407	,758	,34	408,7	,585	,173
,42	198,3	,452	,733	,38	412,8	,598	,168
,46	203,0	,495	,709	,42	417,0	,610	,163
,50	207,7	,536	,686	,46	421,1	,622	,158
,54	212,4	,576	,664	,50	425,3	,633	,153
,58	217,0	,615	,643	,54	429,5	,645	,148
,62	221,7	,653	,623	,58	433,6	,657	,143
,66	226,3	,690	,603	,62	437,7	,668	,138
,70	230,8	,726	,584	,66	441,9	,679	,133
,74	235,5	,761	,566	,70	446,0	,691	,128
,78	240,0	,794	,549	,74	450,1	,702	,123
,82	244,5	,827	,532	,78	454,2	,713	,118
,86	249,1	,859	,516	,82	458,4	,724	,113
,90	253,6	,890	,500	,86	462,5	,735	,109
,94	258,1	,920	,485	,90	466,6	,746	,105
,98	262,5	,949	,470	,94	470,7	,759	,100
2,02	267,0	,977	,456	,98	474,8	,768	,095
,06	271,4	9,004	,442	4,02	478,9	,779	,091
,10	275,8	,031	,429	,06	482,9	,790	,086
,14	280,3	,057	,417	,10	487,0	,801	,081
,18	284,7	,082	,405	,14	491,1	,812	,077
,22	289,1	,106	,395	,18	495,2	,823	,072
,26	293,5	,130	,381	,22	499,2	,834	,067
,30	297,9	,154	,370				

Tabelle 3

Temperatur-Thermospannungs-Tabelle von 10 zu 10°C

ϑ °C	f (mV)	f' mV/°C 10^3	ϑ °C	f (mV)	f' mV/°C 10^3
50	0,298	6,455	280	2,137	9,055
60	,364	,635	290	,228	,111
70	,431	,808	300	,320	,164
80	,499	,974	310	,411	,214
90	,570	7,133	320	,504	,261
100	,642	,285	330	,597	,306
110	,716	,431	340	,690	,348
120	,791	,569	350	,784	,388
130	,867	,702	360	,878	,426
140	,945	,828	370	,972	,462
150	1,024	,948	380	3,067	,496
160	,104	8,063	390	,162	,528
170	,185	,172	400	,258	,559
180	,267	,276	410	,353	,589
190	,351	,374	420	,449	,618
200	,435	,467	430	,546	,647
210	,520	,556	440	,642	,674
220	,606	,640	450	,739	,701
230	,693	,719	460	,836	,728
240	,780	,794	470	,934	,755
250	,869	,865	480	4,031	,782
260	,958	,932	490	,129	,809
270	2,047	,995	500	,228	,837

che Temperatur-Spannungskurve angenommen.

Bei der Messung gibt man die Temperaturintervalle als Spannungsintervalle vor, daraus folgt:

$$\frac{dH}{d\vartheta} = \frac{dH}{df} \cdot \frac{df}{d\vartheta} \triangleq \frac{\Delta H}{\Delta f} \cdot f'$$

Aus diesem Grunde wurden gleichzeitig mit den Werten der Funktion f auch die Werte f' gerechnet und tabelliert. Ein Ausschnitt ist in Tab. 2 und 3 wiedergegeben.

2. Bestimmung der Korrekturen

Die dem Kalorimeter zugeführte Leistung dient bei quasiadiabatischen Arbeiten in erster Linie der Erwärmung des Kalorimeters, aber ein Teil davon wird auch an die Umgebung abgegeben.

$$Ldz = dH + \underline{a(\Delta\vartheta)\,dz}$$

und zwar weil das Differentialthermoelement (D.T.E.) auch bei Temperaturgleichgewicht zwischen Thermostat und Kalorimeter eine Spannung zeigt. Das kommt einmal davon, daß das D.T.E. von einer Lötstelle zur anderen einen Temperaturgradienten durchläuft und selbst bei Temperaturgleichheit eine Spannung zeigen kann, zum anderen aber von edem Umstand, daß Temperaturgleichgewicht ja nicht gleichbedeutend ist mit Temperaturgleichheit an den Lötstellen des Thermoelements.

Im Gleichgewichtsfall läßt sich die Summe dieser Spannungsdifferenz ($\Delta\vartheta$) messen. Da aber bei dynamischen Messungen sich die Temperaturverteilung ändern wird, ist damit gleichzeitig auch eine Änderung der Wärmeströmung verbunden. Diese Änderung kann man durch das Zusatzglied $a' \Delta\vartheta$ berücksichtigen gemäß:

$$L\,dz = dH + (a\,\Delta\vartheta_s + a'\Delta\vartheta'_d)\,dz \quad \text{oder}$$

$$\Delta W = L\,\Delta z - (a\,\Delta\vartheta_s + a'\Delta\vartheta'_d)\,\Delta z$$

Es bedeuten

$L\,dz$ - / $L\,\Delta z$ - } die zugeführte Leistung in Joule,

dH - / ΔW - } die Enthalpie bzw. der Wasserwert des Kalorimeters, und

$(a\,\Delta\vartheta_s + a'\Delta\vartheta'_d)\,dz$ gibt den Anteil der zugeführten Wärme wieder, der bei Regelung der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung auf Null mit der Umgebung ausgetauscht wird.

$\Delta\vartheta_s$ statisch ist die gemessene scheinbare Temperaturdifferenz, die sich im statischen Temperaturgleichgewicht am Differentialthermoelement einstellt.

$\Delta\vartheta'_d$ dynamisch ist die scheinbare Temperaturdifferenz, die sich beim Aufheizen am Differentialthermoelement zusätzlich zu der Spannung $\Delta\vartheta_s$ einstellt. (Wasserwert)

$\Delta\vartheta'_d{}'$ ist die scheinbare Temperaturdifferenz, die sich bei der Messung der spezifischen Wärme an Stelle von $\Delta\vartheta'_d$ einstellt

Die erste Größe $a\,\Delta\vartheta_s$ stellt eine Gerätekonstante dar, die sich bei der Differenzbildung zwischen Wasserwert und c_p-Messung bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit heraushebt.

$$c_p = \left[L_2 - L_1 - (a\,\Delta\vartheta_s + a'\Delta\vartheta''_d - a\,\Delta\vartheta_s - a'\Delta\vartheta'_d)\right] \cdot \frac{dz}{d\vartheta}$$

$$c_p = \left[L_2 - L_1 - a'(\Delta\vartheta''_d - \Delta\vartheta'_d)\right] \cdot \frac{dz}{d\vartheta}$$

Die Größe a' ($\Delta \vartheta_d''$ - $\Delta \vartheta_d'$) gibt den Unterschied in der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme wieder, der zwischen Eichung (Wasserwert) und Messung durch

a) veränderte Heizleistung und
b) durch veränderte geometrische Verhältnisse nach Einbau der Probe

zustande kommt.

a) Veränderte Heizleistung

Wird der Wasserwert des Kalorimeters mit etwa 2 Watt Leistung bestimmt, so benötigt man für dieselbe Aufheizgeschwindigkeit bei der Messung von c_p eine Leistung von etwa 4 Watt.

Diese höhere Leistung bedingt eine stärkere Erwärmung des Heizdrahtes und damit einen zusätzlichen Abfluß von Wärme durch die Stromzuführungen und Potentialdrähte. Während der Wärmefluß durch die Drähte bei einer Heizleistung von 2 Watt bereits im Wasserwert mit enthalten ist, muß die darüber hinausgehende Wärmeableitung von der gemessenen Leistung in Abzug gebracht werden. Dazu benötigt man die Temperaturen der Heizwendel bei beiden Heizleistungen. Die in der Heizung erzeugte Wärme wird durch Strahlung und Wärmeleitung mit dem Kalorimeter ausgetauscht.

Für den Strahlungsanteil gilt das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz.

Mit der Annahme, daß das Gesamtemissionsvermögen der Heizung (als Mittelwert aus den Werten für Cu und Messing im Temperaturintervall von 50 - 500°C) 0,5 desjenigen eines schwarzen Körpers beträgt, gilt

$$S = 0{,}5\ \sigma\ (T_2^4 - T_1^4)\ \text{Watt/cm}^2$$

T_1 bedeutet dabei die Temperatur des Kalorimeters, T_2 diejenige der Heizwendel.

Für die Wärmeleitung gilt bei der Annahme, daß der Wärmestrom radial durch einen Hohlzylinder stattfindet, und d_i den Radius der Heizwendel, und d_a denjenigen des Kalorimeters (siehe Abb. 3) bedeuten, daß ferner in erster Näherung das Wärmefeld ein stationäres ist:

$$dQ = -\lambda \, dF \quad (\text{grad } \vartheta)$$

dQ ist der Wärmestrom bei einer Wärmeleitfähigkeit λ unter der Wirkung des Temperaturgefälles - grad ϑ durch die Fläche dF.

Für einen Zylinder (Luft) von der Länge l folgt durch Integration

$$Q = (2\pi l) \, \lambda \, (T_2 - T_1) \, / \ln \, (d_a/d_i)$$

$$Q = \lambda \cdot k \cdot (T_2 - T_1)$$

Die elektrisch erzeugte Wärme ist gleich dem des Wärmestroms mit den beiden Anteilen Strahlung und Wärmeleitung. (bezogen auf die Flächeneinheit)

$$\frac{I}{\mathcal{O}} = L' = 0{,}5 \cdot \sigma \cdot (T_2^4 - T_1^4) + k\lambda \, (T_2 - T_1)$$

oder

$$0{,}5 \, \sigma \, T_2^4 + k\lambda \, T_2 = L' + 0{,}5 \, \sigma \, T_1^4 + k\lambda \, T_1$$

Setzt man in diese Gleichung die Werte für σ, k, $\mathcal{O}$, L und T ein, so erhält man die in der Tab. 4 aufgezeichneten Werte.

Tabelle 4

T_1	$\lambda \cdot 10^{-4}$	$T_2 - T_1$	$T_2 - T_1$	T	Korrekturen für Leistung
°C	Joule cm.d.Gr.	°C bei 4 W	°C bei 2 W	°C	‰
50	2,4	75	40	35	- 4,4
150	2,8	51	24	27	- 3,4
260	3,2	33	14	19	- 2,1
370	3,6	21	10	9	- 1,1
480	4,2	11	7	4	- 0,5

In Spalte 1 steht die Kalorimetertemperatur, in Spalte 2 die Wärmeleitfähigkeit der Luft bei der entsprechenden Temperatur, in Spalte 3 und 4 Temperaturdifferenzen zwischen Heizwendel und Kalorimeter, in der nächsten Spalte die Temperaturdifferenzen der Heizwendel bei einer Leistung von 4 Watt und 2 Watt, in der letzten schließlich die an der Leistung anzubringenden Korrekturen bei 4 Watt Leistung.

Die letzte Spalte wurde aus der Formel

$$q = -\lambda F (T_2 - T_1) / \delta$$

mit den Werten

$$\lambda_{MiGr} = 0{,}2 \quad [\text{Joule/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Grad}]$$

$$F = 16\pi \cdot 10^{-4} \quad [\text{cm}^2]$$

und

$$\frac{T_2 - T_1}{\delta} = \begin{cases} 38 \text{ Grad/cm bei } 50\,°C \\ 5 \text{ Grad/cm bei } 480\,°C \end{cases}$$

errechnet.

Die Werte der letzten Spalte aus Tab. 4 sind nocheinmal graphisch in Abb. 12 wiedergegeben.

b) Änderungen beim Einbau der Probe

Durch den Einbau der Probe wird die Temperaturverteilung des Kalorimeters wesentlich beeinflußt.

In erster Näherung darf man annehmen, daß die Temperatur der Deckelmitte dieselbe ist wie die der Probe, während die der Bodenmitte, wegen des Strahlungsbleches, etwa die mittlere Temperatur zwischen Probe und Kalorimeter annimmt.

Über die Temperaturverteilung in der Probe selbst gibt die Differentialgleichung für die Wärmeleitung Auskunft

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = \frac{1}{a}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$

Mit den Randbedingungen

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = v = \text{const} \quad \text{für } R = r = 0$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0$$

erhält man

$$\vartheta = vz + \frac{v}{4a}(r^2 - R^2) + \vartheta_0$$

daraus ergibt sich für die Temperaturdifferenz zwischen Rand und Mitte der Probe

mit $r = o$ und $a = \frac{\lambda}{c_p}$

$$\Delta\vartheta = \frac{c_p \varrho}{4\lambda} v R^2$$

Setzt man in diese Gleichung für

c_p = 0,25 Joule/Grad · g für die mittlere spezifische Wärme des Silbers

ρ = 10,5 g/cm für die Dichte

λ = 4,5 Joule/Grad·cm·sec für die Wärmeleitfähigkeit

und 0,02°C/sec für die Aufheizgeschwindigkeit,

so erhält man

$$\Delta\vartheta = 0{,}007°C$$

Daraus folgt, daß für die gesamte Probe die gleiche Temperatur angenommen werden darf.

Zur Abschätzung der Änderung in der Temperaturverteilung machen wir folgende vereinfachende Annahme:

1) bei der Bestimmung des Wasserwertes besitzt das Kalorimeter überall die gleiche Temperatur
2) bei der Messung besitzt die Deckelmitte des Kalorimeters die gleiche Temperatur wie die Probe
3) bei der Messung hat, wegen des Strahlungsbleches (siehe Abb. 3), die Bodenmitte des Kalorimeters die mittlere Temperatur zwischen Probe und Kalorimeter
4) die Temperatur von Boden- und Deckelmitte nimmt linear zum Rand hin zu und hat dort die gleiche Temperatur wie das übrige Kalorimeter.

Aus diesen Annahmen folgt dann für die mittlere Temperatur des Deckels:

$$\Delta\bar{\vartheta}_D = \frac{\Delta\vartheta_M}{\sqrt{2}}$$

und des Bodens

$$\Delta\bar{\vartheta}_B = \frac{\Delta\vartheta_M}{2\cdot\sqrt{2}}$$

Da das Verhältnis von Gesamtoberfläche des Kalorimeters zur Deckelfläche 7:1 beträgt, außerdem aber über dem Deckel 3 Strahlungsschilder angeordnet sind, ergibt sich für den Wärmestrom zum Deckel

$$\frac{1}{7}\cdot\frac{1}{4}\cdot K\cdot\frac{\Delta\vartheta}{\sqrt{2}}$$

und für den Boden

$$\frac{1}{7} \cdot \frac{1}{4} \cdot K \frac{\Delta \vartheta}{2\sqrt{2}}$$

und für die Summe beider

$$3{,}8 \cdot 10^{-2} K \Delta \vartheta$$

Für jede Messung muß zur Bestimmung der Größe dieser Korrektur die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Probe gemessen werden. Diese Temperaturdifferenz ist eine Funktion der Temperatur und der Wärmekapazität der Probe. (Siehe Abb.18)

c) Nacheilen der Probentemperatur

Aus der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Probe und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur folgt für die Auswertung noch ein wichtiger Punkt:

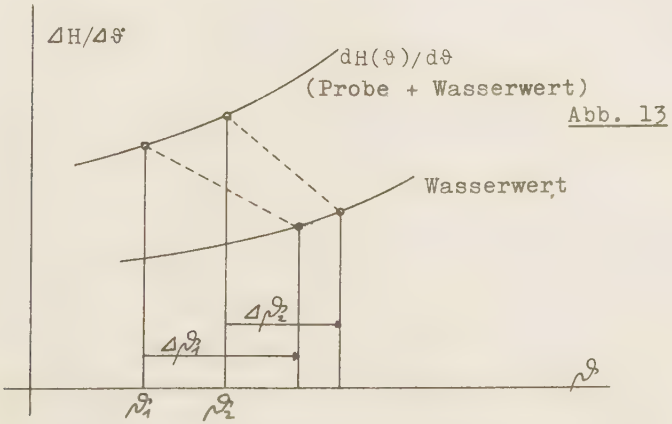


Abb. 13

Bei der Messung der spezifischen Wärme der Probe eilt die Temperatur des Kalorimeters der Probe voraus. Man muß also bei der Auswertung von dem gemessenen Wert

$(\Delta H)_\vartheta$ für die Summe aus spezifischer Wärme der Probe und Wasserwert einen um diese gemessene Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_1$ verschobenen Wasserwert abziehen.

$$(\Delta H_p)_{\vartheta_1} = (\Delta H)_{\vartheta_1} - (\Delta H_k)_{\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1}$$

Dazu kommt, daß diese Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_1$ eine Funktion der Temperatur ist. Bei tieferen Temperaturen wird wegen des schlechteren Wärmeausgleichs diese Differenz größer sein als bei höheren. Es ändert sich also mit dieser Differenz auch das Temperaturintervall für den abzuziehenden Wasserwert. Aus der Abb. 13 entnehmen wir für die Größe dieses Intervalls

$$\Delta\vartheta = (\vartheta_2 + \Delta\vartheta_2) - (\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1)$$

Da aber sowohl der Bestimmung des Wasserwerts als auch bei der Messung mit der Probe (ΔH) in äquidistanten Werten der Temperatur bestimmt wurde, ist der abzuziehende Wasserwert nicht nur um die Differenz $\Delta\vartheta_1$ verschoben, sondern auch noch um den Faktor

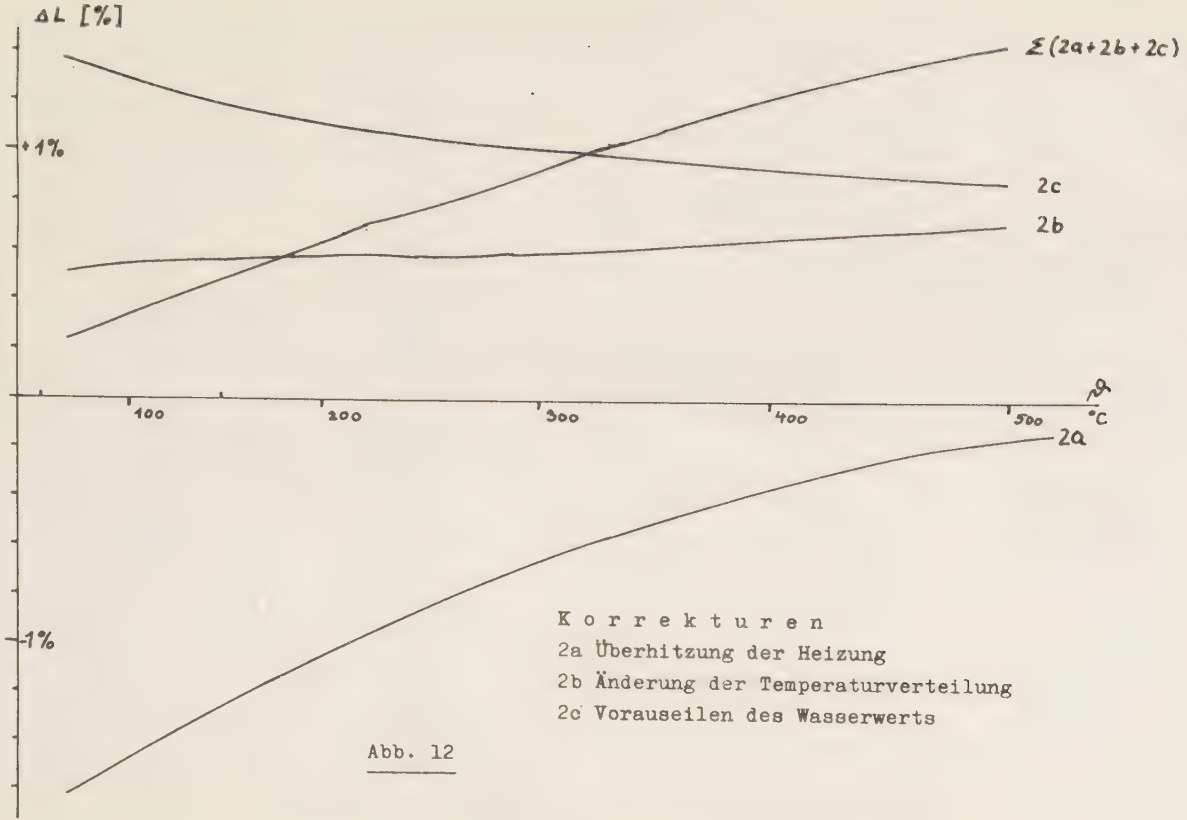
$$f' = \frac{(\vartheta_2 + \Delta\vartheta_2) - (\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1)}{\vartheta_2 - \vartheta_1}$$

kleiner.

Die Enthalpie der Probe in dem Intervall von $\vartheta_2 - \vartheta_1$ ergibt sich daraus

$$(\Delta H_p)_{\vartheta_1} = (\Delta H)_{\vartheta_1} - f' \cdot (\Delta H_k)_{\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1}$$

Für die Messung der spezifischen Wärme des Silbers ist die Größe dieser Korrektur in Abb. 12 graphisch dargestellt.



K o r r e k t u r e n
2a Überhitzung der Heizung
2b Änderung der Temperaturverteilung
2c Vorauseilen des Wasserwerts

Abb. 12

d) Korrekturen an der Leistungsmessung

α) Durch die Parallelschaltung des Voltmeters und durch die Zuleitungswiderstände zu den Voltmetern wird die an der Kalorimeterheizung tatsächlich freiwerdende Leistung kleiner als angezeigt.

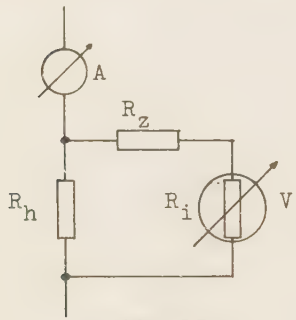


Abb. 13

Es bedeuten R_h den Widerstand der Heizung, R_z den Zuleitungswiderstand und R_i den Innenwiderstand des Kalorimeters. Mit den beiden Kirchhoff'schen Sätzen über die Stromverzweigung erhält man für die Leistung an der Heizung

$$L = I_h \cdot U_h = I_i \cdot U_i \cdot \frac{(R_i + R_z)^2}{R_i(R_i + R_h + R_z)}$$

Der Strom I_h und die Spannung U_h beziehen sich auf die Werte an der Kalorimeterheizung, I_i und U_i beziehen sich auf die angezeigten Werte von Strom und Spannung. Eliminiert man den veränderlichen Widerstand R_h der Kalorimeterheizung, so erhält man:

$$L = \frac{R_i + R_z}{R_i} \quad (I_i U_i - \frac{U_i^2}{R_i})$$

Gleichung 2 bedeutet, daß von der angezeigten Leistung die im Voltmeter erzeugte abzuziehen und dann mit einem Faktor zu multiplizieren ist, der das Verhältnis von Zuleitungswiderstand + Innenwiderstand des Voltmeters zum Innenwiderstand darstellt. Setzt man in diese Formel die Werte für R_i = 25 k und R_z = 30 ein, so er-

hält man:

$$L = 1{,}0012\ (U_i\ I_i - U_i^2 \cdot 10^{-5})$$

Bei 4 Watt Leistung liegt die Spannung in der Größenordnung von 35 Volt, und die Korrektur macht in diesem Fall 1,1 % der Leistung aus.

β) Eine zweite Korrektur an der Leistung wird notwendig, weil es Abweichungen von dem quasiadiabatischen Zustand des Kalorimeters gibt. Diese Abweichungen kommen durch die Nullpunktsinkonstanz der Regelgalvanometer und einer Grenze in der Ansprechgenauigkeit unserer Fotozellenregler zustande. Die Größe dieser Korrektur ΔL erhält man, wenn man die beobachtete Abweichung $\Delta\vartheta$, der Thermospannung des Differentialthermoelementes von Sollwert, mit der Empfindlichkeit E des Galvanometers und der Wärmeaustauschkonstanten K multipliziert.

$$\Delta L = \Delta\vartheta \cdot E \cdot K$$

Die numerischen Werte bewegen sich um 1 - 2 ‰ der Gesamtleistung und können im Maximum besonders bei Umwandlungspunkten bis zu 4 ‰ ausmachen.

e) Die Wärmeaustauschkonstante K

Für die Korrekturen aus Abschnitt b) und Abschnitt d)β benötigt man die Größe der Konstanten K.

Man erhält K direkt, wenn man in das Kalorimeter eine konstante Leistung schickt und bei konstanter Temperatur des Thermostaten die sich einstellende Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ mißt.

$$K = \frac{L}{\Delta\vartheta}$$

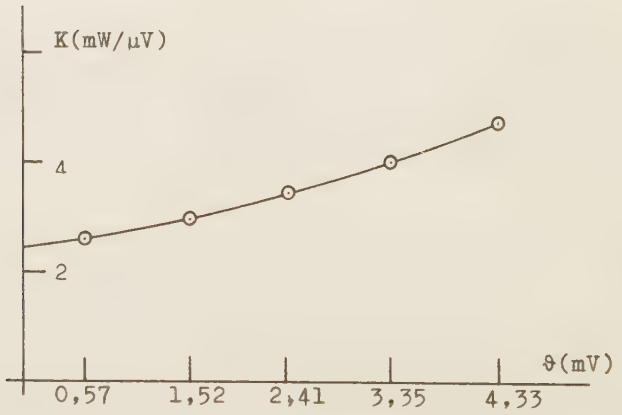
Dies gilt nur für kleine Leistungen und kleine Temperaturdifferenzen. Bei größeren Temperaturdifferenzen wird die Größe K bei gegebener Temperatur des Kalorimeters auch noch eine Funktion dieser Differenz.

In Tabelle 5 und Abb.14 sind die Meßergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 5

ϑ	K
mV	mW/µV
0,570	2,595
1,520	2,953
2,410	3,439
3,350	3,991
4,330	4,693

Abb.14



Aus diesen Ergebnissen erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für K die Gleichung:

Tabelle 6

Wärmeaustauschkonstante

ϑ	k	c_3	ϑ	k	c_3	ϑ	k	c_3
mV	mW/µV	mW/Skt $\cdot 10^3$	mV	mW/µV	mW/Skt $\cdot 10^3$	mV	mW/µV	mW/Skt $\cdot 10^3$
0,3	2,464	1454	1,7	3,073	1813	3,1	3,850	2272
,4	,501	1476	,8	,123	1843	,2	,912	2308
,5	,540	1499	,9	,173	1873	,3	,975	2345
,6	,580	1522	2,0	,225	1903	,4	4,039	2383
,7	,620	1546	,1	,278	1934	,5	,103	2421
,8	,662	1570	,2	,331	1965	,6	,169	2460
,9	,704	1595	,3	,385	1997	,7	,235	2499
1,0	,747	1621	,4	,440	2030	,8	,302	2538
,1	,791	1647	,5	,496	2063	,9	,370	2578
,2	,836	1673	,6	,553	2097	4,0	,439	2619
,3	,881	1700	,7	,611	2131	,1	,509	2660
,4	,928	1727	,8	,669	2165	,2	,579	2702
,5	,975	1755	,9	,729	2200	,3	,645	2744
,6	3,023	1784	3,0	,789	2236			

$$K = 2{,}355 + 0{,}349\vartheta + 0{,}043\vartheta^2 \quad (mW/\mu V)$$
$$\vartheta \text{ in mV}$$

Die aus dieser Gleichung errechneten Werte für K sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Mit der Empfindlichkeit des Galvanometers zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat E = 0,59 µV/Skt und der Gleichung $L = \Delta\vartheta \cdot E \cdot K$ ergeben sich in Verbindung mit der Tabelle 6 die Korrekturwerte pro Skalenabweichung. Diese Werte wurden tabelliert. Ein Ausschnitt davon ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

Wärmeübergang bei 1 Skalenteil Abweichung

mW/Skt	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
ϑ(mV)	0,50	0,92	1,32	1,70	2,05	2,38	2,69
mW/Skt	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	
ϑ(mV)	2,98	3,25	3,50	3,72	3,93	4,12	

II. Meßergebnisse

A.) Der Wasserwert

1. Gleichung für die Auswertung

Mit den im vorigen Abschnitt besprochenen Korrekturen erhält die Formel für den Wasserwert

$$W_{\vartheta_1 - \vartheta_2} = \left[L - (a_1 \Delta\vartheta + a_2 \Delta\vartheta'')\right] \Delta z$$

das Aussehen:

$$W_{\vartheta_1 - \vartheta_2} = (C_1 U_i I_i - C_2 U_i^2 - C_3 \Delta\vartheta)\, \Delta z \quad \text{Joule/40}\mu\text{V}$$

wobei der erste und der zweite Summand die Umrechnung der abgelesenen Werte von Strom und Spannung in Skalenteilen in die an der Kalorimeterheizung frei werdende Leistung darstellt und der dritte Summand die Korrektur für die Abweichung von dem Nullpunkt des Regelgalvanometers wiedergibt. In c_3 ist also die Empfindlichkeit des Regelgalvanometers und die Wärmeaustauschkonstante enthalten. (Tab. 7)

Die so errechneten Wasserwerte für das Temperaturintervall von $\vartheta_1 - \vartheta_2$ enthalten auch alle Anteile, die von der Abweichung der Adiabasie (nach Abschnitt C.)2.) herrühren. Der Gang der Auswertung ist in einem Ausschnitt in Tab. 8 wiedergegeben.

2. Meßergebnisse

Das Protokoll enthält wie in Tab. 8 zu sehen ist, sechs Meßgrößen.

Strom und Spannung (I_i, U_i) wurden mit zwei Präzisions-

Tabelle 8

Ausschnitt aus dem Protokoll und dem Gang der Auswertung des Wasserwertes

I	U	$\Delta\vartheta$	z_1	z_2	ϑ	Δz	U^2	I·U	$c_1 L$	$c_2 U^2$	$c_3 \Delta\vartheta$	$\bar{L}$	Q
Skt	Skt	Skt	sek	sek	mV	sek			Watt	Watt $\cdot 10^4$	Watt $\cdot 10^4$	Watt	Joule
91,3	136,9	-1	299,9		3,24	195,7	18742	12499	2,5073	752	-23	2,4298	475,5
,3	,9	-5		352,4	,28	195,4	18742	12499	,5073	752	-70	,4251	473,9
,3	,9	-1	494,9		,32	195,0	18742	12499	,5073	752	-70	,4251	472,9
,3	,9	-5		547,0	,36	194,6	18742	12499	,5073	752	-70	,4251	471,9
,3	,9	+5	689,0		,40	194,1	18742	12499	,5073	752	0	,4321	472,1
,3	137,0	+3		739,7	,44	192,7	18769	12508	,5091	753	+96	,4434	470,8
,3	,0	+2	883,0		,48	194,0	18769	12508	,5091	753	+60	,4398	473,3
,3	,0	0		955,1	,52	193,3	18769	12508	,5091	753	+24	,4362	470,8
,3	,0	0	054,1		,56	193,2	18769	12508	,5091	753	0	,4338	470,2
,3	,1	0		147,3	,60	192,2	18796	12517	,5110	754	0	,4356	468,1
,3	,1	0	247,0		,64	192,9	18796	12517	,5110	754	0	,4356	469,8
,3	,15	0		339,9	,68	192,6	18810	12522	,5119	755	0	,4364	469,3

mit $c_1 = 2{,}006 \cdot 10^{-4}$ $c_2 = 4{,}012\ 10^{-6}$ $c_3 = 0{,}59$ K

zeigerinstrumenten der Klasse 0,1 gemessen. (H+B)

Die Zeit (Z_1 und Z_2) zwischen zwei Nulldurchgängen des Temperaturgalvanometers wurde mit zwei alternierend betriebenen, mechanischen Stoppuhren von 0,1 sek Anzeigegenauigkeit gemessen. Diese beiden Uhren wurden vorher auf ihre Ganggenauigkeit geprüft. Die Abweichungen gegenüber einer Normaluhr bei einer Laufzeit von 3 Stunden betrug $\pm$ 0,1 sek oder 0,01 ‰

Die Regelabweichung $\Delta\vartheta$ wurde direkt an einer Skala über dem Regler abgelesen.

Die Temperatur ϑ der Probe wurde mit einem Diesselhorstkompensator und einem Nullgalvanometer mit einer Spannungsempfindlichkeit von $4{,}7 \cdot 10^{-7}$ V/mm und m bei einem Skalenabstand von 5 m gemessen. (1mm - 0,1 V). Die Geschwindigkeit des Nulldurchganges betrug etwa 0,4 cm/sek oder 0,4 V/sek. Der Wasserwert wurde mit unterschiedlichen Leistungen von 2,2 - 2,4 - 2,6 Watt bestimmt. Die aus 4 Messungen erhaltenen Ergebnisse insgesamt 200 Meßpunkte wurden graphisch geglättet. Die so gewonnenen Zahlenwerte sind in Tabelle 9 und Abb. 15 festgehalten.

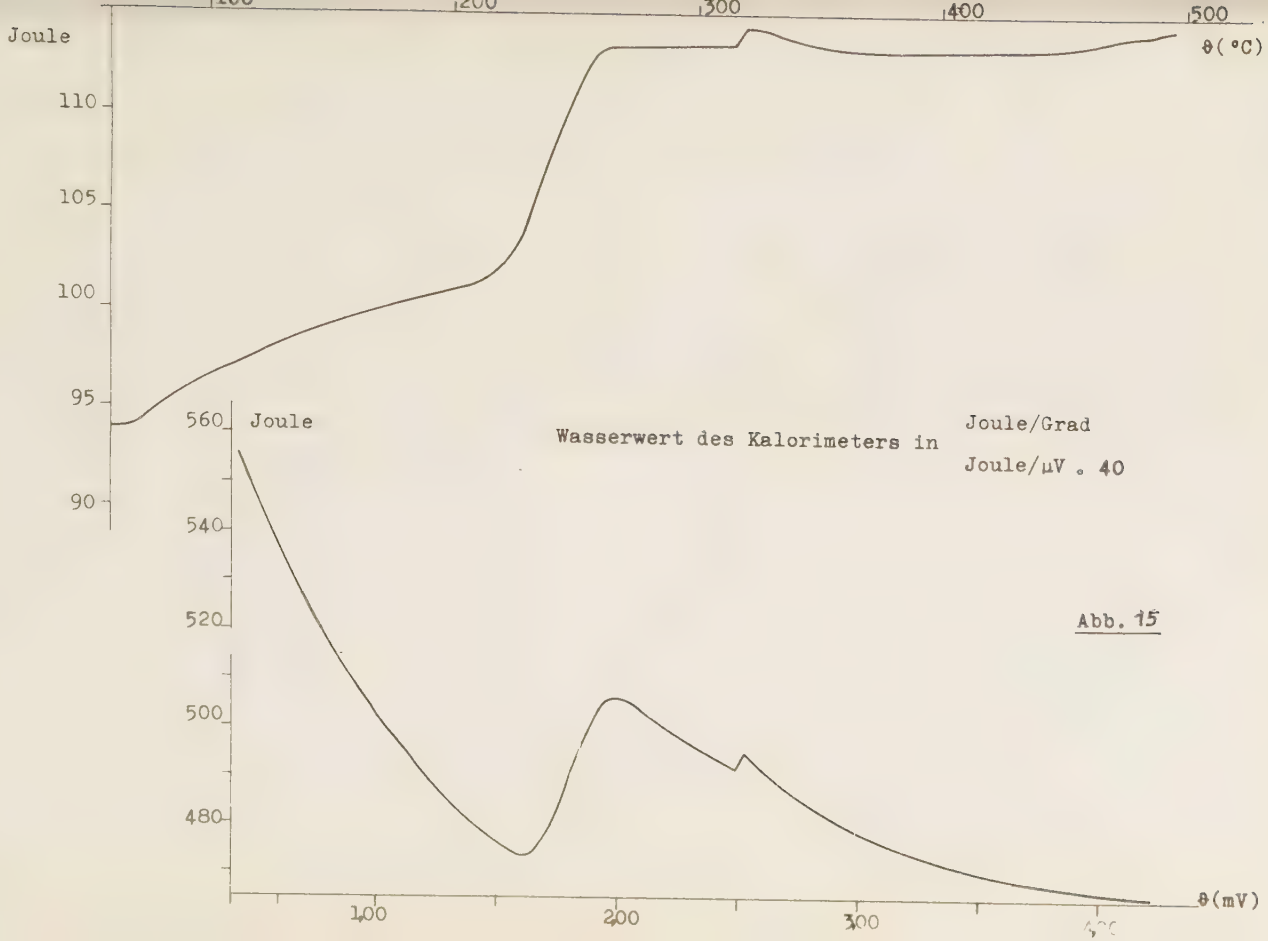
Aus der graphischen Auswertung war zu entnehmen, daß die Streuungen der Werte um den Mittelwert nicht größer als 0,5 % waren und im Mittel etwa 0,2 % betrugen.

Der Verlauf des Wasserwertes zeigt in dem Temperaturbereich von 210 bis 260°C einen starken Anstieg der spezifischen Wärme der Kalorimeterlegierung (ca 90 % Cu 10 % Al) und eine weitere Umwandlung bei 315°C, die von der Kanthallegierung der Kalorimeterheizung herrührt.

Tabelle 9

Wasserwert

ϑ	W	$c_p \cdot m$	ϑ	ϑ	W	$c_p \cdot m$	ϑ	ϑ	W	$c_p \cdot m$	ϑ
mV	J/40µV	J/°C	°C	mV	J/40µV	J/°C	°C	mV	J/40µV	J/°C	°C
0,40	559,8			1,68	476,2	103,45	226,3	2,96	479,6	113,29	366,6
,44	554,8	94,05	68,4	,72	479,9	104,69	230,8	3,00	478,6	113,25	370,9
,48	550,0	94,60	74,3	,76	485,2	106,26	235,5	,04	477,8	113,22	375,1
,52	545,4	95,11	80,1	,80	490,6	107,86	240,o	,08	477,0	113,20	379,3
,56	540,9	95,56	85,7	,84	495,9	109,42	244,5	,12	476,2	113,18	383,5
,60	536,6	95,98	91,3	,88	500,2	110,76	249,1	,16	475,4	113,17	387,7
,64	532,5	96,37	96,9	,92	5o3,5	111,89	253,6	,20	474,7	113,16	391,9
,68	528,5	96,72	102,3	,96	505,7	112,75	258,1	,24	474,1	113,15	396,1
,72	524,7	97,06	107,9	2,00	506,0	113,20	262,5	,28	473,5	113,16	400,3
,76	521,1	97,39	113,2	,04	505,2	113,38	267,0	,32	472,9	113,17	404,5
,80	517,7	97,71	118,6	,08	503,9	113,41	271,4	,36	472,3	113,18	408,7
,84	514,4	98,00	123,8	,12	502,4	113,43	275,8	,40	471,8	113,20	412,8
,88	511,2	98,33	129,1	,16	501,1	113,45	280,3	,44	471,3	113,22	417,0
,92	508,2	98,53	134,2	,20	499,8	113,48	285,7	,48	470,8	113,24	421,1
,96	505,3	98,79	139,4	,24	498,6	113,50	289,1	,52	470,3	113,26	425,3
1,00	502,5	99,03	144,5	,28	497,4	113,54	293,5	,56	469,9	113,29	429,5
,04	499,8	99,25	149,6	,32	496,2	113,55	297,9	,60	469,5	113,32	433,6
,08	497,2	99,45	154,6	,36	495,0	113,56	302,2	,64	469,1	113,36	437,7
,12	494,7	99,65	159,6	,40	493,9	113,57	306,6	,68	468,7	113,41	441,9
,16	492,3	99,84	164,5	,44	492,8	113,58	310,9	,72	468,4	113,47	446,0
,20	490,0	100,02	169,4	,48	491,8	113,60	315,3	,76	468,1	113,53	450,1
,24	487,8	100,21	174,3	,52	495,0	114,35	319,6	,80	467,8	113,59	454,2
,28	485,7	100,38	179,1	,56	493,1	114,38	323,9	,84	467,5	113,65	458,4
,32	483,7	100,55	183,9	,60	491,4	114,23	328,2	,88	467,2	113,71	462,5
,36	481,8	100,71	188,7	,64	489,7	114,04	332,5	,92	467,0	113,77	466,6
,40	480,0	100,88	193,5	,68	488,1	113,88	336,8	,96	466,8	113,85	470,7
,44	478,3	101,06	198,3	,72	486,6	113,75	341,1	4,00	466,6	113,93	474,8
,48	476,7	101,21	203,0	,76	485,2	113,64	345,4	,04	466,4	114,01	478,9
,52	475,3	101,43	207,7	,80	483,9	113,55	349,7	,08	466,2	114,10	482,9
,56	474,2	101,67	212,4	,84	482,7	113,47	353,9	,12	466,1	114,20	487,0
,60	473,6	102,00	217,0	,88	481,6	113,40	358,2	,16	466,0	114,30	491,1



Wasserwert des Kalorimeters in Joule/Grad

Joule/µV . 40

Abb. 15

B.) Die spezifische Wärme des Silbers

Für die Herstellung der Probe wurde chemisch reines Silber (99,99) der Firma Degussa verwendet. Das Granulat wurde unter Argon eingeschmolzen und langsam abgekühlt. Danach wurde die Probe auf das vorgesehene Maß abgedreht und bei etwa 500°C 24 Stunden unter Argon (hohe Löslichkeit von O_2) getempert.

Das Gewicht der Probe betrug 278,93 g.

Aus den in Abschnitt C.) 2. a,b. und c besprochenen zusätzlichen Korrekturen (Tab. 10) ergibt sich aus der allgemeinen Formel:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{f'}{\Delta f} \quad (c_1 U_i I_i - c_2 U_i^2 - c_3 \Delta\vartheta + c_4 K \Delta\vartheta' + c_5 U_i I_i) \Delta z \; - \; f^{\cdot} W_{+\Delta\vartheta_2}$$

Es bedeuten:

m	Gewicht der Probe
$\frac{f'}{\Delta f}$	Umrechnungsfaktor von µV auf °C (Tab.3)
$c_1 U_i I_i - c_2 U_i^2$	die zugeführte Leistung (Abschnitt C)2.d)
$c_3 \Delta\vartheta$	Leistungskorrektur für die Abweichung von der Adiabasie (Tab.6)
$c_4 K \Delta\vartheta'$	Leistungskorrektur für die veränderte Temperaturverteilung durch den Einbau der Probe. (Absch. C.)2b und Tab. 10)
$c_5 U_i I_i$	Leistungskorrektur für die veränderte Heizleistung zwischen Eichung und Messung (Absch. C.)2a und Tab. 10)

Tabelle 10

Zusätzliche Korrekturen der Leistung

ϑ	$\alpha_4 K$	$\alpha_4 K \vartheta$	α_5	$\alpha_5 \cdot L$	$\alpha_5 \cdot L$	$\Delta 1 \cdot II$	$\Delta 1 \cdot II$	f''
mV	$W \cdot 10^5$	I mW	10^3	II mW	mW	(3,83) mW	(4,18) mW	für A_K mW
0,4	9,50	[illegible]	4,2	-16,8	-17,4	-11,3	-12,4	+13,6
0,6	9,80	5,3	3,9	15,1	16,1	9,3	10,3	12,9
0,8	10,12	5,4	3,6	13,9	14,9	8,5	9,5	12,4
1,0	10,44	5,5	3,4	12,8	13,7	7,8	8,8	11,9
1,2	10,77	5,6	3,1	11,7	12,6	6,1	7,0	11,4
1,4	11,13	5,7	2,8	10,7	11,5	5,0	5,8	11,1
1,6	11,49	5,8	2,5	9,7	10,5	3,9	4,7	10,8
1,8	11,87	5,7	2,3	8,8	9,5	3,1	3,8	10,5
2,0	12,26	5,7	2,0	7,9	8,6	2,2	2,9	10,3
2,2	12,66	5,8	1,8	7,1	7,7	1,3	1,9	10,0
2,4	13,07	5,9	1,6	6,3	6,9	- 0,4	- 1,0	9,9
2,6	13,50	6,1	1,4	5,6	6,1	+ 0,5	0,0	9,8
2,8	13,94	6,2	1,2	4,9	5,4	1,3	+ 0,8	9,6
3,0	14,40	6,4	1,0	4,3	4,7	2,1	1,7	9,5
3,2	14,87	6,5	0,9	4,7	4,1	2,8	2,4	9,4
3,4	15,35	6,6	0,8	3,2	3,5	3,4	3,1	9,3
3,6	15,84	6,7	0,7	2,7	3,0	4,0	3,7	9,1
3,8	16,35	6,9	0,6	2,3	2,5	4,6	4,4	9,0
4,0	16,87	7,0	0,5	1,9	2,1	5,1	4,9	8,9
4,2	17,40	7,2	0,4	1,6	1,7	5,6	5,5	8,9

Tabelle 11

Auszug aus dem Protokoll zur c_p- Messung des Silbers

I_i	U_i	$\Delta\vartheta$	Z_1	Z_2	ϑ	ΔZ	I_iU_i	U^2	c_1L	c_2U^2	$c_3\Delta\vartheta$	$\Sigma I+II$ Tab.10	$\overline{L}$
Skt	Skt	Skt	sek	sek	mV	sek			W	mW	mW	mW	W
109,20	71,85	+5	1190,5		2,08	207,7	7846	5160	3,9277	-51,7	4,9	-1,8	3,8791
,15	,85	+1		1122,7	,12	207,4	.2	.0	,..59	,7	5,9	-1,7	,8784
,20	,85		1397,6		,16	207,1	.6	.0	,..77	,7	1,0	-1,5	,8755
,15	,85			1329,0	,20	206,3	.2	.0	,..59	,7		-1,3	,8729
,15	,85		1604,0		,24	206,4	.2	.0	,..59	,7		-1,1	,8731
,15	,85			1533,0	,28	204,0	.2	.0	,..59	,7		-0,9	,8733
,15	,85		1809,2		,32	205,2	.2	.0	,..59	,7		-0,8	,8734
,15	,85			1737,9	,36	204,9	.2	.0	,..59	,7		-0,6	,8736
,15	,85		2013,4		,40	204,2	.2	.0	,..59	,7		-0,4	,8738

ΔQ				$\overline{\Delta Q}$	$\Delta\vartheta'$	f'	$W_{\vartheta_2+\Delta\vartheta_2}$	$\overline{\Delta Q}$-W	$\cdot f'/\Delta f$	$\cdot 1/m$
J/40µV	Δ	Δ^2	$\frac{1}{3}\Delta^2$	J/40µV	µV		$\cdot f'$	J/40µV	J/°C	J/g·°C
806,56						0,9975				
805,69	- 87	- 44	- 15	805,5	46,3	.75	500,8	304,7	68,60	0,2459
804,38	-131	- 46	-15	804,2	,2	.75	499,5	304,7	68,80	,2467
802,61	-177	- 186	- 62	802,0	,1	.75	498,2	303,8	68,78	,2465
798,98	-363	+ 406	+135	800,0	,0	.75	497,0	303,0	68,79	,2466
799,41	+ 43	- 969	-323	796,2	45,9	.75	496,8	299,4	68,15	,2443
790,15	-926	+1393	+464	794,8	,8	.75	494,6	300,2	68,52	,2457
794,82	+467	- 579	-193	792,9	,7	.75	493,4	299,5	68,54	,2457
793,70	-112	- 155	- 52	793,2	,6	.75	492,3	300,9	69,02	,2474
791,03	-267	+ 116	+ 39	791,4	,5	.75	491,2	300,2	69,03	,2475
789,52	-151									

Δz Zeitintervall in sek, für den Temperaturanstieg von $\vartheta_2 - \vartheta_1 = f(\mu V)$

$f \cdot W_{+\Delta\vartheta_2}$ korregierter Wasserwert (Absch.C.)2c Abb. 12)

Diese Formel gibt direkt in den einzelnen Schritten den Gang der Auswertung. In Tab. 11 ist ein Ausschnitt wiedergegeben.

Eine Zusammenstellung der zusätzlichen Korrekturen ($c_4 K \vartheta' + c_5 U_i I_i$), die durch den Einbau der Probe und durch höhere Leistung zustande kommen, ist in Tab. 11 aufgezeichnet.

Die spezifische Wärme des Silbers wurde dreimal mit unterschiedlichen Leistungen (3,87 - 3,9 - 4,15) gemessen. Aus den drei Messungen wurden Punkt für Punkt (3 · 96 Punkte) die Mittelwerte gebildet. Die Mittelwerte wurden numerisch geglättet und davon die entsprechenden Wasserwerte abgezogen, wie in dem Auszug aus dem Protokoll (Tab. 11) für eine Messung gezeigt wird.

Aus den so gewonnenen Werten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung 2. Grades bestimmt. Als Vergleich wurde die selbe Gleichung für c_p auch in cal/Grad·g und in die Atomwärme in cal/gAt. Grad und Joule/gAt.Grad umgerechnet.

$$c_p = 0{,}2368 + 2{,}094 \cdot 10^{-5}\vartheta + 1{,}640 \cdot 10^{-8}\vartheta^2 \quad \text{Joule}_{abs}/\text{g.Grad}$$

$$c_p = 0{,}05656 + 5{,}001 \cdot 10^{-6}\vartheta + 3{,}917 \cdot 10^{-9}\vartheta^2 \quad \text{cal}_{IT}/\text{g.Grad}$$

$$C_p = 25{,}545 + 2{,}259 \cdot 10^{-3}\vartheta + 1{,}769 \cdot 10^{-6}\vartheta^2 \quad \text{Joule}_{abs}/\text{gAt.G.}$$

$$C_p = 6{,}101 + 5{,}396 \cdot 10^{-4}\vartheta + 4{,}226 \cdot 10^{-7}\vartheta^2 \quad \text{cal}_{IT}/\text{gAt Grad}$$

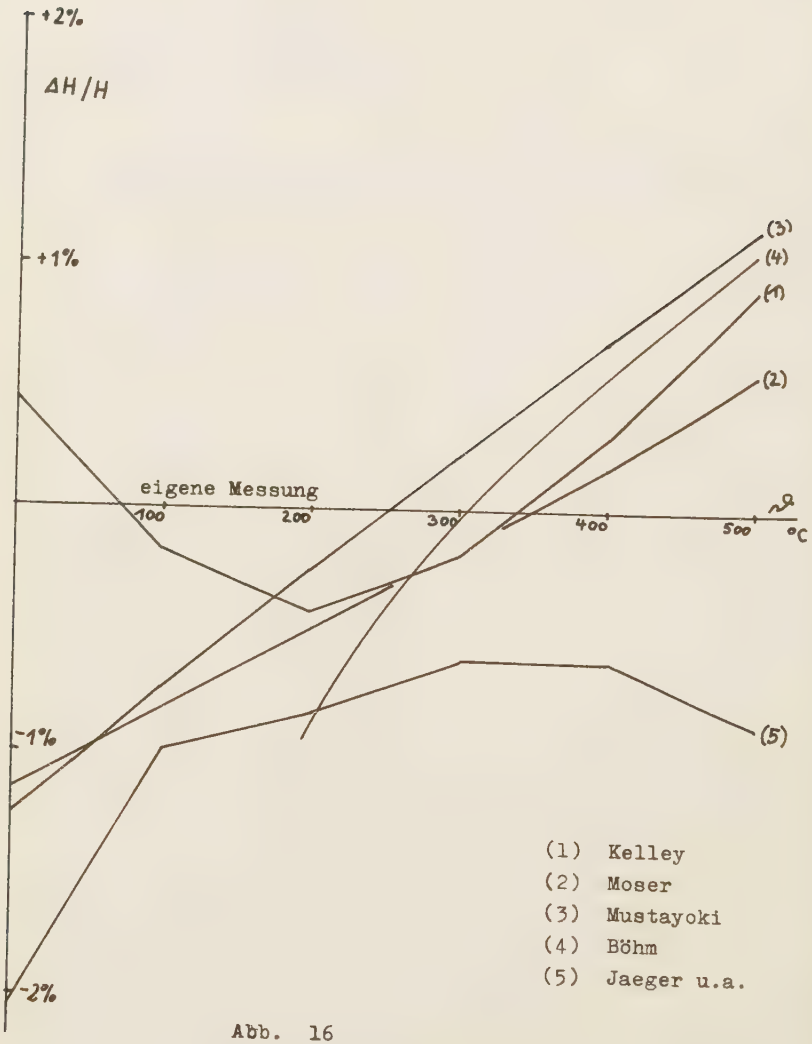
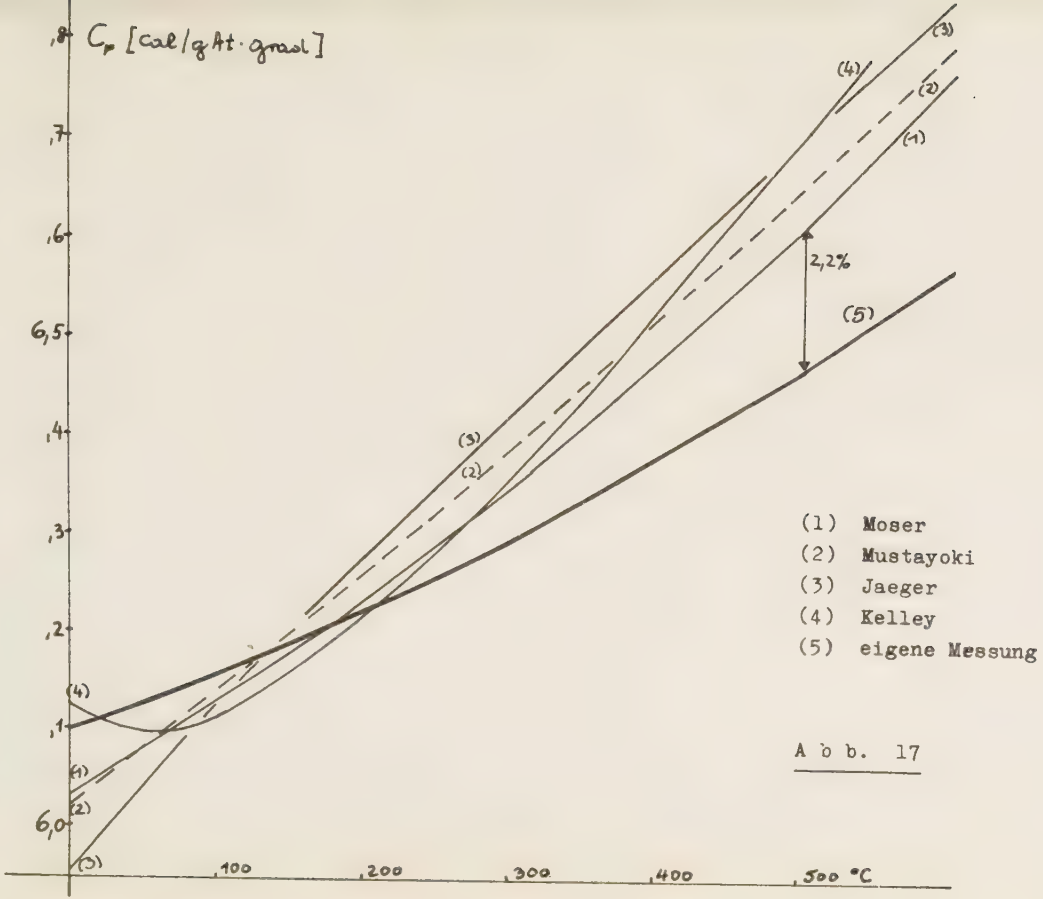

+2%
ΔH/H
+1%
-1%
-2%
eigene Messung
100
200
300
400
500
°C
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(1) Kelley
(2) Moser
(3) Mustayoki
(4) Böhm
(5) Jaeger u.a.

Abb. 16



(1) Moser
(2) Mustayoki
(3) Jaeger
(4) Kelley
(5) eigene Messung

Abb. 17

Die so gefundenen Werte wurden mit c_p- Werten, die in letzter Zeit gemessen wurden (*10*) verglichen. Die Vergleichskurven für die Abweichungen der Enthalpie in Prozent sowie die c_p-Kurven sind in Abb. 16 und Abb.17 wiedergegeben.

Die von KELLEY angegebene Gleichung für die Enthalpie des Silbers stellt den reinen Mittelwert aller bekannten Messungen bis etwa 1940 dar, ohne kritische Bewertung der einzelnen Meßergebnisse. Die Werte von MOSER und MUSTAYOKI sind praktisch mit dem gleichen adiabatischen Kalorimeter gemessen worden, da MUSTAYOKI die Apparatur von MOSER übernommen hat. Die Messungen von JAEGER, ROSENBOHM und VEENSTRA wurden nach der Mischungsmethode ausgeführt.

Wie aus Abb. 16 zu entnehmen ist, liegen die Abweichungen der Enthalpiewerte der einzelnen Autoren alle in einem Bereich von $\pm$ 1 %. Das Bild ändert sich aber sofort, wenn man die c_p-Werte der selben Autoren vergleicht. (Abb. 17)

Zunächst ist aus den Abb. 17 und 16 zu entnehmen, daß die Werte unserer eigenen Messungen unterhalb 150°C höher und oberhalb dieser Temperatur unter den Werten von Kelley, Moser und Jaeger liegen. Bei 500°C beträgt die Abweichung gegenüber den Werten von Moser 2,2 %.

Weiter fällt die starke Streuung der Werte für c_p bei 0°C auf, während zwischen 100°C und 200°C die Übereinstimmung gut ist (0,5 %).

Die Werte für c_p bei Null°C sind im allgemeinen extrapolierte Werte von Messungen bei höheren Temperaturen. Lediglich in den Werten von Kelley steckt eine Anzahl von Messungen, die auch um den Nullpunkt oder kurz darüber gemacht wurden.

Wie kritisch die c_p-Werte, die nach der Mischungsmethode

gewonnen werden, zu beurteilen sind, beweisen die Messungen von JAEGER. Wenn nämlich die Wärmeinhalte (bis 650°C 5 Werte) nur mit einer Unsicherheit von 0,5 % behaftet sind und die Temperatur mit einem Fehler von 0,1 % bestimmt wurde, so resultiert aus der Extrapolation, bei 0°C eine mögliche Schwankung von ± 0,7 %. Wie stark aber dieser Wert bei 0°C ins Gewicht fällt, zeigt eine einfache Überlegung. Wenn $C_p = 6 + 1{,}6 \cdot 10^{-3}\vartheta + 1{,}8 \cdot 10^{-9}\vartheta^2$ ist, so wird bei der Integration (und umgekehrt bei der Berechnung der Koeffizienten) bis 500°C das Verhältnis der Anteile des ersten und zweiten Summanden

$$\frac{6\,\vartheta}{8 \cdot 10^{-4}\vartheta^2} = \frac{6}{0{,}4}$$

Eine Änderung des zweiten Gliedes um 50 % wird durch eine Änderung des ersten um nur 3,3 % kompensiert. Der steile Anstieg der c_p-Kurve von JAEGER scheint uns deshalb mehr als fragwürdig zu sein, zumal, wie in Abb. 16 zu sehen ist, die gemessene Enthalpie durchweg unter allen übrigen Werten liegen.

Bei den Messungen nach der Mischungsmethode besteht die Möglichkeit unkontrollierbarer Wärmeverluste während des Transportes der erwärmten Probe in das Kalorimeter. Außerdem führt der schleichende Temperaturausgleich zwischen Kalorimeter und Probe gegen Ende der Hauptperiode zu erheblichen Fehlern (11). Das Eiskalorimeter von Bunsen wäre für solche Messungen besser, da dort die Zeit für den Temperaturausgleich keine Rolle spielt.

Zu den Messungen von MOSER und MUSTAYOKI, die gleiche Apparaturen und Meßmethoden verwendet haben, ist zweierlei zu bemerken: Einmal wird für die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Probe nur eine Abschätzung ange-

wandt. Nach unseren Erfahrungen (Abb. 18) ist aber diese Differenz größer als nach der Moserschen Abschätzung zu erwarten wäre. Nach Mustayoki sollte sie bei 1°C/min etwa 1°C betragen, während wir bis zu 10°C gemessen haben. Dies bedeutet, daß von den gemessenen Werten der Enthalpie ein höherer Wasserwert abzuziehen ist und damit die spezifische Wärme in den fraglichen Intervall kleiner wird.

Zum anderen ist bei der Apparatur nach MOSER keine Möglichkeit vorhanden, die Umgebung auf adiabatische Bedingungen einzustellen (kein Thermostat). Es werden entsprechend auch keine Angaben über die Prüfung der Adiabasie gemacht. Es besteht der begründete Verdacht, daß in Wahrheit keine Adiabasie geherrscht hat und die erhaltenen Werte verfälscht sind. Es ist nämlich bei dem Moserschen Kalorimeter zwischen Probe und Kalorimetergefäß ein beträchtlicher Wärmewiderstand eingebaut. Von dem notwendig überhitzten Kalorimeter kann deshalb durchaus ein Teil der zugeführten Wärme an die Umgebung abgegeben werden, zumal der Wärmewiderstand zwischen Ofen und Umgebung (= getrennter Silberzylinder in einem Quarzrohr) größer war, als zwischen Umgebung und Kalorimeter.

Die Werte von Moser und Mustayoki sind also höchstwahrscheinlich, hauptsächlich in den oberen Temperaturbereichen, zu hoch.

Wir kommen zu der Schlußfolgerung, daß die spezifische Wärme des Silbers in dem Temperaturbereich von 0 - 100°C mit keiner besseren Absolutgenauigkeit als $\pm$ 1 % und im Bereich von 100°C - 200°C mit $\pm$ 0,5 % und darüber mit $\pm$ 1 % angegeben werden kann.

Eine weitere Prüfung der c_p-Werte muß sich deshalb einmal auf die Gebiete unter 100°C und speziell auf die Temperatur in der Nähe von 0°C erstrecken, um in dem analytischen Ausdruck $c_p = a + b\vartheta + c\vartheta^2$ die Konstante a genau

zu bestimmen. Zum anderen sollte bei höheren Temperaturen mit einer dritten Methode, etwa nach einem neuen Verfahren von STINGELE (12), eine unabhängige Messung durchgeführt werden.

Für unsere Messung ergibt sich aus den Protokollen eine Reproduzierbarkeit von ± 0,2 %, während aus den Daten für die Fehler der einzelnen Meßgeräte (Strom 0,1, Spannung 0,1, Zeit 0,05, Temperatur 0,1, Wasserwert 0,5) für den Absolutfehler ± 0,6 % folgen würde. Wegen des Restes an nicht bestimmbarer Abweichung von der Adiabasie durch Vergleich mit der Literatur und dem oben gesagten folgt, daß der Absolutfehler in wirklichkeit um ± 1 % bei 500°C liegt.

C.) Die Meßergebnisse der β, ζ und β' Phase der Legierung Ag Zn (5o,97 At % Ag)

Die Legierung wurde unter Argon hergestellt, anschließend auf das erforderliche Maß abgedreht und bei 250°C 8 Stunden unter Argon getempert. Danach wurde die Probe an einer Stelle der ganzen Länge nach angeschliffen und unter dem Mikroskop auf ein einheitliches Gefüge untersucht.

Die chemische Analyse zur Bestimmung des Silbergehaltes mit Ammoniumrhodanid ergab einen Gehalt von 50,97 At%Ag; das entspricht, bei 239,879 ± 0,001 g Gewicht der Probe, 2,756 g·At Legierung

1. Die Ergebnisse in der β und ζ Phase

Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Leistungen (3,6 - 3,9 - 4,3 Watt) durchgeführt. Um einen Eindruck von den dabei, speziell am Umwandlungspunkt, auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Kalorimeter zu erhalten, sind die gemessenen Differenzen in Abb. 18 wiedergegeben. Am Umwandlungspunkt $\zeta \rightarrow \beta$ erreichen sie immerhin annähernd 12°C!

Für die spezifische Wärme der ζ Phase erhält man

$$c_p = 0{,}2646 + 4{,}942 \cdot 10^{-4}\vartheta - 8{,}3 \cdot 10^{-7}\vartheta^2 \quad \text{J/g·Grad für } 0 < \vartheta < 278\,^\circ\text{C}$$

und für die β-Phase

$$c_p = 0{,}3808 - 2{,}569 \cdot 10^{-4}\vartheta + 3{,}903 \cdot 10^{-7}\vartheta^2 \quad \text{J/g·Grad für } 278 < \vartheta < 500\,^\circ\text{C}$$

sowie für die Umwandlung $\zeta \rightarrow \beta$ die Umwandlungswärme 1,19 kJ/gAt

Die Entropie des Phasenüberganges $\zeta \rightleftarrows \beta$ hat den Wert

$$\Delta S_{551}^{\zeta \to \beta} = 2{,}16 \quad [J/Grad \cdot gAt]$$

Mit diesen Ergebnissen sowie den Werten für Zn (c) nach KELLEY für

Zn (s)	$c_p = 5{,}35 + 2{,}40 \cdot 10^{-3} T$	(cal/gAt)
Zn (l)	$c_p = 7{,}5$	(cal/gAt)
Zn (s) Zn(l)	$L_s = 1{,}765$	(kcal/gAt)

und der Bildungswärme Zn(l) + Ag(s) - AgZn(s)-4,284 kJ/gAt bei 475°C, nach HUBER, erhält man die Bildungswärme der ζ-Phase (50,97 At % Ag) bei 25°C

$$\Delta H_{298}^{\zeta} = x \int_{25}^{475} C_p(Ag)\,dT + (1-x) \int_{25}^{419,5} C_p(Zn_s)\,dT +$$

$$+ (1-x) \int_{419,5}^{475} C_p(Zn_e)\,dT + (1-x) L_s(Zn) + \Delta H_{475}^{\beta} - \int_{278}^{475} C_p(\beta\, AgZn)\,dT -$$

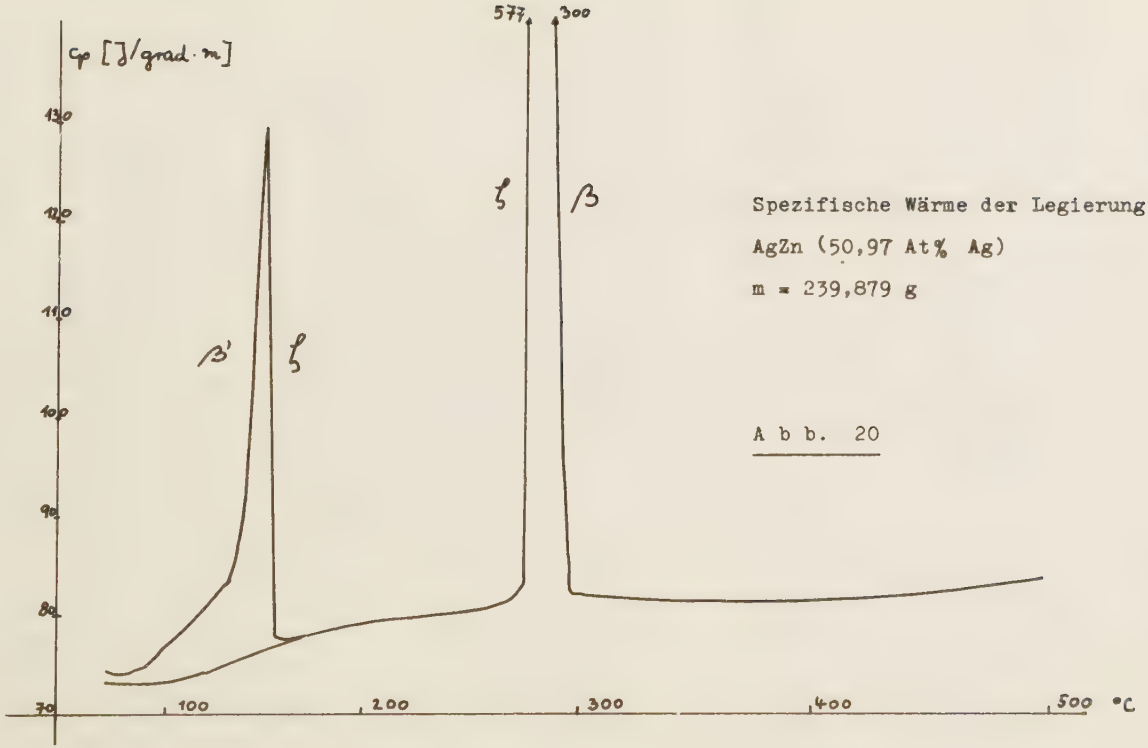
$$- L^{(\zeta \to \beta)} - \int_{25}^{278} C_p(\zeta\, AgZn)\,dT \qquad \text{mit } x = 0{,}5097$$

$$\Delta H_{298}^{\zeta} = -2{,}46 \pm 3\% \quad kJ/gAt$$

2. Die Umwandlungswärme des Übergangs $\beta' \rightarrow \zeta$

Beim Abschrecken der β-Phase (A2 Typ) unter 140°C erhält man die metastabile geordnete β'Phase vom Typ CsCl (B2). Beim Erwärmen wandelt sich diese Phase bis 147°C vollständig in die ζ-Phase um.

Dieselbe Probe, die wir zur Messung der $\zeta \rightleftarrows \beta$ Umwandlung



Spezifische Wärme der Legierung
AgZn (50,97 At% Ag)
m = 239,879 g

A b b. 20

benutzten, wurde auf ca 400°C erwärmt und anschließend in einem Wasserbad abgeschreckt, unmittelbar danach in das Kalorimeter eingebaut und mit der Messung begonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 festgehalten. Der Verlauf der c_p-Kurve ist in Abb. 20 zu sehen.

T a b e l l e 12

ϑ mV	J/°C	ϑ °C	J/g·°C
0,40	74,370	62,4	0,31003
44	73,814	68,4	30772
48	74,278	74,3	30965
52	74,674	80,1	31130
56	74,905	85,7	31226
60	75,824	91,6	31609
64	76,781	96,9	32008
68	77,660	102,3	32375
72	78,495	107,9	32723
76	79,673	113,2	33214
80	80,897	118,6	33724
84	82,197	123,8	34266
88	82,921	129,1	34568
92	85,401	134,2	35602
96	91,686	139,4	38222
1,00	112,342	145,0	46833
04	129,625	147,0	54038
08	75,434		31447

0,36 - 1,04 mV 59,4 - 152,1°C

Für die spezifische Wärme der β'-Phase erhält man aus diesen Daten den analytischen Ausdruck

$$c_p = 0{,}2812 + 1{,}28 \cdot 10^{-4}\vartheta + \frac{172}{151{,}5 - \vartheta} \quad \begin{matrix}(J/g \cdot Grad) \\ (0 < \vartheta \leq 147)\end{matrix}$$

Integriert man diese Gleichung von 59,4 bis 147°C (Beginn der Messung und Ende der Umwandlung) und addiert das Integral über die spezifische Wärme der ζ-Phase von 147°C bis 152,1°C (Ende des Meßintervalls) dazu, so erhält man den Wert

$$\Delta H = \int_{59{,}4}^{147} c_p(\beta')\,d\vartheta + \int_{147}^{152{,}1} c_p(\zeta)\,d\vartheta = 7613\ J$$

während man für die direkt gemessene Enthalpie in dem selben Bereich in guter Übereinstimmung 7671 J findet.

Die Differenz beträgt nur 58 J oder 0,75 %

Mit dem so gefundenen Wert für $c_p(\beta')$ erhält man

a) aus

$$\Delta H^\circ_{\beta'} = \Delta H^\circ_{\zeta} - \int_{25}^{147} c_p(\zeta)\,d\vartheta + \int_{25}^{147} c_p(\beta')\,d\vartheta$$

für die Bildungswärme der β'Phase bei 25°C

$$H^\circ_{\beta'} = -2{,}04 \quad kJ/gAt$$

b) für die Entropiezunahme der β'Phase von 25°C bis zur Umwandlung aus

$$\Delta S = 87{,}04 \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(\beta')}{T}\,dT = 87{,}04 \Big[0{,}5664 \log_{10} T + 1{,}28 \cdot 10^{-4} T - 9{,}325 \cdot 10^{-3} \log_{10}\Big(\frac{424{,}7}{T} - 1\Big)\Big]_{298}^{420} =$$

$$= 9{,}99\ J/gAt\ grad$$

c) sowie für die freie Enthalpie der Umwandlung

$$\beta'AgZn \longrightarrow \zeta AgZn$$

bei 25°C

mit den Werten $\Delta S_{420} \equiv 0$ $\Delta G_{420} \equiv 0$

$$\Delta H = \Delta H^{\circ}_{\zeta} - \Delta H^{\circ}_{\beta'} = 417{,}6 \text{ J/gAt}$$

die freie Enthalpie

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = \int \Delta c_p \, dT - T\int \frac{\Delta c_p}{T} dT =$$

$$= -T\int \frac{dT}{T^2} \int \Delta c_p \, dT = -T\int \frac{dT}{T^2} (\Delta H)$$

$$(\Delta G^{\circ})^{*} = -12{,}1 \text{ J/gM} = -2{,}9 \text{ cal/gM}$$

d.h. selbst wenn man bei der Temperatur (147°C), bei der die Umwandlung von β' in ζ vollständig abgelaufen ist, die freie Enthalpie gleich Null setzt, erhält man bei 25°C noch einen negativen Wert der freien Enthalpie für die Umwandlung

$$\beta'\text{AgZn} \rightarrow \zeta\text{AgZn}$$

Das bedeutet, daß auch bei Zimmertemperatur die β'Phase nicht beständig sein kann.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neues Kalorimeter zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme bis zu höheren Temperaturen (500°C) beschrieben.

Aufbauend auf den Arbeiten von MOSER, WITTIG, HUBER und SCHILLING wurde ein adiabatisches Kalorimeter entwickelt, mit dem es möglich ist die wahre spezifische Wärme kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich von etwa 50°C bis 500°C zu bestimmen und speziell auch ihre Temperaturfunktion bei Umwandlungen genau zu verfolgen. Dazu war es notwendig, neben dem Kalorimeter auch neue Temperaturregler zu bauen, mit denen es möglich ist, bei gleichzeitigem Anstieg der Temperatur des Kalorimeters eine vorgeschriebene Temperaturdifferenz mit der nötigen Genauigkeit (ca $\pm$ 0,01°C) einzuhalten. Diese Regler sind in allen Einzelheiten beschrieben. Ebenso war es notwendig, eine Konstantspannungsquelle zu bauen, die bei der notwendigen Konstanz von etwa 1 : 1000 auch in ihrer Spannung variiert werden konnten. Diese Apparatur stellte auch die Grundlage der nachfolgenden Arbeiten von STINGELE und ZYCHA dar.

Mit dieser Apparatur wurde die wahre spezifische Wärme des Silbers bis 500°C gemessen und mit Literaturwerten verglichen. Aus diesem Vergleich und den Einzelfehlern der Meßinstrumente folgt, daß die spezifische Wärme des Silbers bei 500°C nicht besser als auf 1 % genau angegeben werden kann.

Im Anschluß an die Messungen der Bildungswärmen in dem System AgZn bei 475°C durch HUBER wurde die spezifische Wärme in der β und ζ-Phase (50,97 At% Ag) gemessen sowie die Enthalpie der Umwandlung $\beta \rightleftharpoons \zeta$ bestimmt und daraus die Entropie dieser Umwandlung abgeleitet,

sowie die Bildungswärme der ζ-Phase bei 25°C errechnet.

Ebenso wurden die spezifischen Wärmen der metastabilen, durch Abschrecken erhaltenen β'Phase bestimmt.

Aus dem Verlauf der spezifischen Wärme folgt, daß die freie Enthalpie des Übergangs β'AgZn → ζ AgZn bei 25°C negativ sein muß, d.h. die β'Phase auch bei 25°C nicht beständig sein kann.

Literaturverzeichnis

(1) Dissertationen
W. Schilling München 1957
F. Huber München 1957
E. Müller München 1957

(2) Mackenzie Differential Thermal Investigation of Clays Mineralogical Society London 1960
J. W. Smothers, Y. Chiang Differential Thermo Analysis N.Y. Chemical Publ. 1958

(3) A. Magnus, M. Mannheimer Z. Phys. Chem. 121,267,1926
M. Kawakami Z. anorg. allg. Chem. 167,345,1927
L.B. Ticknor, M.B. Bever J. Metals 4,941,1952
O.J, Kleppa J. Phys. Chem. 59,175,354,1955
F. Huber Diplomarbeit München 1956

(4) W. Schilling Diplomarbeit München 1956

(5) H. Moser Phys. Z. 37, 737, 1936
A. Perrier, H. Roux Mém. soc.Vaud. 1,109,1923

(6) M. Tsipouris Dissertation München 1957

(7) G. Bergman, R.W. Jaross Acta Cryst. 8,232,1955

(8) G.V. Raynor, T.B. Massalski Acta Met. 2,576,1954

(9) M. Hansen Constitution of Binary Alloys Mc Graw-Hill N.Y. 1958 S. 64

(10) A. Mustajoki An. Ac. Sci. Fennicae A98,1951
F.M. Jaeger, E. Rosenbohm, W.A. Veenstra Proc.Ac.Sci.Amsterdam 36,291,1933
K.K. Kelley Bur. of Mines Bull. 476, 1949
F.E. Wittig, G. Böhm Z. Metallk. 47,699,1956

(11) F.E. Wittig, Private Information

(12) A. Stingele Dissertation München 1961

(13) H. Zycha Dissertation München 1961

Lebenslauf

Ich, Gerhard K e m e n y , wurde am 15. August 1928 als zweites Kind des Bauingenieurs Oliver Kemeny und seiner Ehefrau Frieda, geb. Ziegler, in Novi-Vrbas, Jugoslavien geboren.

Von 1935 bis 1939 besuchte ich die deutsche Volksschule in Novi-Vrbas. 1939 kam meine Familie nach Alland bei Wien. Vom Herbst 1939 bis 1941 besuchte ich die Oberschule in Baden bei Wien und von 1941 bis 1944 in Traiskirchen bei Wien. Von dort wurde ich 1944 zur Heimatflak nach Linz einberufen. Nach dem Kriege kamen meine Eltern nach Kaufering bei Landsberg am Lech. Vom Herbst 1945 bis 1948 besuchte ich die Oberschule in Landsberg und legte dort 1948 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1949 begann ich an der Universität München das Studium der Physik. 1952 unterbrach ich mein Studium für 2 Jahre. Im Wintersemester 1953/54 nahm ich das Studium wieder auf und legte 1954 die Diplom-Vorprüfung in Physik an der Universität München ab. Im Herbst 1954 erhielt ich von Herrn Prof. Dr. G.M. S c h w a b am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München einen Arbeitsplatz, für Diplomarbeit und Dissertation. Beide Arbeiten habe ich unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. F.E. W i t t i g in den Jahren 1955 bis 1957 ausgeführt.

Im Februar 1958 habe ich geheiratet.

Im Sommersemester 1958 legte ich die Diplom-Prüfung für Physiker ab und ging anschließend in die Privatindustrie. Im Januar 1962 nahm ich eine Stelle bei Euratom an.